

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 11541

THÈSE

présentée

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON**

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques AMAUDRUT

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES
ALIPHATIQUES SUR LES TÉTRACHLORURES DE TITANE ET D'ÉTAIN:
réactivité des chlorures alcanooates de titane (IV)
et d'étain (IV) isolés**

Soutenue le 18 juin 1975 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BERNARD

Président

J. TIROUFLET

R. HUGEL

R. PERROT

E. CERUTTI

C. DEVIN

} Examineurs

THÈSE

présentée

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON**

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques AMAUDRUT

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES
ALIPHATIQUES SUR LES TÉTRACHLORURES DE TITANE ET D'ÉTAIN :
réactivité des chlorures alcanates de titane (IV)
et d'étain (IV) isolés**

Soutenue le 18 juin 1975 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BERNARD

Président

J. TIROUFLET

R. HUGEL

R. PERROT

E. CERUTTI

C. DEVIN

} Examineurs



UNIVERSITE DE BESANÇON

Président : Monsieur THIEBAUT Jean

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

DOYEN

Mr BERNARD Jean : Chimie-Physique
Professeur

ASSESEUR

Mr PARIZET Jean : Mathématiques
Professeur

PROFESSEURS

Mrs CHATELET François : Mathématiques
MESNAGE Pierre : Chronométrie
PERROT Roger : Chimie Générale
PLUVINAGE Philippe : Physique Théorique
QUANTIN André : Pédologie
CHALEAT Raymond : Mécanique Appliquée
RIPPLINGER Jean : Physiologie animale
GREIMILLARD Jean : Mathématiques
VIENOT Jean-Charles : Physique Gle Optique
THIEBAUT Jean : Pétrographie-Minéralogie
GOMOT Lucien : Zoologie et Embryologie
BENNETON Gaston : Mathématiques
GALATRY Louis : Physique Moléculaire
THEOBALD Jean-Gerard : Spectroscopie Hertz
CERUTTI Ernest : Chimie Appliquée
DEVIN Claude : Chimie 1er cycle
CAPODANNO Pierre : Mécanique Théorique
BANTEGNIE Robert : Mathématiques
ROBERT Daniel : Physique Moléculaire
ROBERT Jacques : Mathématiques I
CHAUVE Pierre : Géologie-Minéralogie
RANGHEARD Yves : Géologie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mrs POTIER Robert : Physique des Solides
REAL Pierre : Ecologie animale
GOUARNE René : Mathématiques
MERIGOUX Henri : Cristallographie et
Synthèses minérales
OLIVIER Marcel : Electronique Quantique
MONTAGNER Hubert : Psychophysiologie
BULABOIS Jean : Physique Gle-Optique
GAUDEMER Yves : Biochimie
LAUDE Bernard : Chimie Organique
MIELLOU Jean-Claude : Analyse Numérique
ROBERT Guy : Electrochimie

DOYENS HONORAIRES

Mrs GLANGEAUD, JACQUEMAIN,
CHATELET, THIEBAUT

PROFESSEURS HONORAIRES

Mrs BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY,
TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI,
DREYFUSS, TRONCHET, THEOBALD N.

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

Mr GRANIER

MAITRES DE CONFERENCES

Mrs BIDAULT Michel : Taxono. Exp.
DUBOUCHET Jacques : Botanique
MARLE Charles : Mathématiques
WEIL Michel : Mathématiques
HAYLI Avram : Astronomie
BROQUET Paul : Géologie
GRAS Georges : Mathématiques
TREHEL Michel : Informatique

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

Mr MILLET Bernard

RESPONSABLE DES SERVICES ADMINISTRATIFS

Mr RUNGE Jean-Marie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546611_0002

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale 1er cycle de la Faculté des Sciences et des Techniques de l'Université de BESANCON sous la direction de Monsieur le Professeur Claude DEVIN.

Je suis heureux d'exprimer à mon maître ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour les conseils constants qu'il n'a cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de réaliser cette étude.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur TIROUFLET de l'Université de DIJON et à Monsieur le Professeur HUGEL de l'Université de REIMS pour l'honneur qu'ils me font en participant à la commission d'examen.

Que Monsieur le Doyen BERNARD et Messieurs les Professeurs PERROT et CERUTTI veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Enfin, j'exprime ma profonde sympathie à mes collègues du laboratoire pour leur aide et leur amitié.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES ALIPHATIQUES

SUR LES TETRACHLORURES DE TITANE ET D'ETAIN : REACTIVITE DES

CHLORURES ALCANOATES DE TITANE (IV) ET D'ETAIN (IV) ISOLEES

INTRODUCTION

Notre travail entre dans le cadre général de l'étude des réactions acide-base selon LEWIS.

Le tétrachlorure de titane a la propriété de former avec les coordinats des complexes d'addition du type $TiCl_4, 1$ Donneur et $TiCl_4, 2$ Donneurs (1) alors que dans le cas du tétrachlorure d'étain, en principe, seuls les dérivés $SnCl_4, 2$ Donneurs sont connus.

Par action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain, différents auteurs ont mis en évidence les composés $SnCl_4, 2 RCOOH$. L'élimination de chlorure d'hydrogène permet d'obtenir, à partir de ces substances, les dérivés disubstitués $SnCl_2(RCOO)_2$ que nous appellerons par la suite dichlorures dialcanoates d'étain.

Dans le cas du tétrachlorure de titane, la formation des complexes $TiCl_4, RCOOH$ et $TiCl_4, 2 RCOOH$ n'est pas signalée dans la littérature. Par action directe des acides organiques sur $TiCl_4$, nous n'avons pas mis en évidence l'existence de tels composés. La réaction conduit directement à la formation des dérivés mono et disubstitués : $TiCl_3 RCOO$ appelés trichlorures monoalcanoates de titane, et $TiCl_2(RCOO)_2$ appelés dichlorures dialcanoates de titane

Nous avons entrepris l'étude de l'action de quelques acides organiques aliphatiques sur les tétrachlorures de titane et d'étain. Les acides retenus ont été :

CH_3COOH	acide acétique	$CH_2ClCOOH$	acide monochloracétique
C_2H_5COOH	acide propionique	$CHCl_2COOH$	acide dichloracétique
$CH_3(CH_2)_2COOH$	acide butyrique	CCl_3COOH	acide trichloracétique
$(CH_3)_2CHCOOH$	acide isobutyrique		
$(CH_3)_3CCOOH$	acide pivalique		

Nous avons pu isoler les dérivés mono et disubstitués dans le cas du titane ainsi que les dérivés disubstitués dans le cas de l'étain. L'exploitation des spectres d'absorption infrarouge, des diagrammes de poudre et des mesures cryométriques dans le benzène, d'une part, ainsi que l'étude de l'action des coordinats $NOCl$, $POCl_3$ et RCN ($R = CH_3$ et C_2H_5) d'autre part, nous a permis de proposer des modèles de représentation pour les substances préparées et de mettre en évidence quelques mécanismes réactionnels.

INTRODUCTION -

Etude bibliographique des dérivés du titane (IV) et de l'étain (IV) comportant des groupements alcanates.

Préliminaires - Techniques des manipulations - Méthodes analytiques.

I^o PARTIE :

Etude de l'action de quelques acides organiques aliphatiques sur les tétrachlorures de titane et d'étain. Préparation et caractérisation (spectres d'absorption infrarouge et diagrammes de poudre) des composés obtenus. Leur étude cryométrique en solution dans le benzène.

Chapitre I - Action des acides organiques sur le tétrachlorure de titane.

A/ Mise en évidence de la réaction d'une mole d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane. Préparation des trichlorures monoalcanates de titane - TiCl_3RCOO .

B/ Mise en évidence de la réaction de deux moles d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane. Préparation des dichlorures dialcanates de titane - $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Chapitre II - Action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain.

Préparation des dichlorures dialcanates d'étain - $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Chapitre III - Stabilité thermique des chlorures alcanates de titane (IV) et d'étain (IV) préparés aux chapitres I et II.Chapitre IV - Dérivés du titane (IV) . Obtention des dichlorures dialcanates à partir des trichlorures monoalcanates correspondants. Passage des dichlorures dialcanates aux trichlorures monoalcanates.Chapitre V - Etude cryométrique en milieu benzénique des trichlorures monoalcanates de titane et des dichlorures dialcanates d'étain.

I/ Appareillage.

II/ Etalonnage de l'appareil.

III/ Etude cryométrique des trichlorures monoalcanates de titane.

IV/ Etude cryométrique des dichlorures dialcanates d'étain.

Chapitre VI - Essai d'interprétation de la réaction des acides organiques sur les tétrachlorures de titane et d'étain.Chapitre VII - Etude spectrale infrarouge des chlorures alcanates de titane (IV) et d'étain (IV) décrits aux chapitres I et II. Configurations possibles pour ces composés.

2° PARTIE :

Action de divers coordinats (chlorure de nitrosyle, nitriles et oxytrichlorure de phosphore) sur les chlorures alcanates de titane (IV) et d'étain (IV) décrits précédemment.

Chapitre I - Action du chlorure de nitrosyle.

A/ Etude de la pression des systèmes formés par le chlorure de nitrosyle et les chlorures alcanates de titane (IV) et d'étain (IV) en fonction de la température et de leur composition.

I/ Appareillage.

II/ Etude isotherme de la variation de la pression dans l'appareil en fonction du nombre de moles de chlorure de nitrosyle introduit.

III/ Etude des dichlorures dialcanates de titane.

IV/ Etude des dichlorures dialcanates d'étain.

V/ Etude des trichlorures monoalcanates de titane.

B/ Analyse chimique des composés obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur les trichlorures monoalcanates de titane.

C/ Etude des diagrammes de poudre de ces composés.

D/ Etude spectrale infrarouge de ces composés.

Chapitre II - Action de l'acétonitrile et du propionitrile sur les chlorures alcanates de titane (IV).

A/ Action d'une mole de nitrile sur une mole de trichlorure monoalcanate de titane en milieu dilué par un solvant.

B/ Action des nitriles en excès sur les dichlorures dialcanates de titane.

C/ Action des nitriles en excès sur les trichlorures monoalcanates de titane.

Chapitre III - Action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les chlorures alcanates de titane (IV).

A/ Action de l'oxytrichlorure de phosphore en excès :

I/ Mode opératoire

II/ Identification des substances obtenues à partir des trichlorures monoalcanates de titane - Mise en évidence de la formation du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$.

III/ Identification des substances obtenues à partir des dichlorures dialcanoates de titane - Mise en évidence de la formation du composé TiO_2 , 2POCl_3 .

B/ Action d'une ou de deux moles d'oxytrichlorure de phosphore sur une mole de trichlorure monoalcanoate de titane en milieu dilué par un solvant.

I/ Proportions de deux moles de POCl_3 par mole de $\text{TiCl}_3 \text{RCOO}$

II/ Proportion d'une mole de POCl_3 par mole de $\text{TiCl}_3 \text{RCOO}$

III/ Action des dichlorures dialcanoates de titane sur le composé TiCl_4 , 2POCl_3 en solution dans le dichlorométhane.

C/ Etude des composés TiOCl_2 , 2POCl_3 et TiO_2 , 2POCl_3

Conclusion

Bibliographie

Une partie de nos résultats a déjà fait l'objet des publications suivantes :

- 1.- Préparation de quelques chlorures alcanates de titane. Action du chlorure de nitrosyle.
J.AMAUDRUT et C.DEVIN - C.R. Acad.Sc. Paris (1967)-264-C-2156
- 2.- Préparation de quelques dichlorures dialcanates d'étain.
J.AMAUDRUT et C.DEVIN - C.R.Acad.Sc.Paris (1970)-271-C-299
- 3.- Etude de la pression des systèmes $TiCl_2(RCOO)_2-NOCl$, $SnCl_2(RCOO)_2-NOCl$ et $TiCl_3RCOO-NOCl$
J.AMAUDRUT - Bull.Soc.Chim.(1972) N°6 - 2228
- 4.- Etude comparative de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxydichlorure de titane et sur quelques trichlorures monoalcanates de titane.
B.VIARD et J.AMAUDRUT - C.R.Acad.Sc.Paris (1972)-274-C-2175
- 5.- Contribution à l'étude de l'oxydichlorure de titane, des trichlorures monoalcanates et des dichlorures dialcanates de titane.
I° partie : Etude du trichlorure monoacétate et du dichlorure diacétate de titane.
J.AMAUDRUT et C. DEVIN - Bull.Soc.Chim. (sous presse)
- 6.- Contribution à l'étude de l'oxydichlorure de titane, des trichlorures monoalcanates et des dichlorures dialcanates de titane.
III° partie : Le composé de stoechiométrie $TiP_2O_4Cl_6$. Son obtention par action de $POCl_3$ sur $TiCl_2(RCOO)_2$ et à partir du composé $[TiCl_3(PO_2Cl_2), POCl_3]_2$
B.VIARD, J.AMAUDRUT et C. DEVIN - Bull.Soc.Chim.(sous presse)
- 7.- Utilisation des diagrammes de poudre pour la mise en évidence des produits formés par action du chlorure de nitrosyle sur quelques trichlorures monoalcanates de titane.
C.DUBOIS, J.AMAUDRUT et C. DEVIN - Bull.Soc. Chim. (sous presse)
- 8.- Etude des composés d'addition obtenus par action du chlorure d'étain(IV) sur l'acétonitrile et quelques arylacétonitriles II. Etude cryométrique en solution benzénique et nitrobenzénique des composés solides obtenus.
J.L.JANIER_DUBRY, J.AMAUDRUT et C. DEVIN - Bull.Soc.C him. (1972)
N°7-2634

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES DERIVES DU TITANE (IV) ET DE L'ETAIN (IV) COMPORTANT DES GROUPEMENTS ALCANOATES .

I.- DERIVES DU TITANE (IV)

La littérature se rapportant aux dérivés du titane renfermant des groupements alcanoates et principalement aux chlorures alcanoates, est disparate. Les travaux portent, dans la plupart des cas, sur leur préparation alors que leur réactivité ne semble pas avoir été étudiée. Les résultats bibliographiques que nous donnerons sont exposés dans un ordre chronologique.

Dès 1924, FICHTER et REICHART (2) préparent le dichlorure diacétate de titane par action directe de l'acide acétique sur le tétrachlorure de titane. En utilisant le même mode opératoire, GIUA et MONATH (3) isolent suivant les proportions des réactifs plusieurs substances. Ils obtiennent en particulier un produit contenant 19,32 % de titane et 28,88 % de chlore; ils lui attribuent la formule $Ti_2Cl_4(CH_3COO)_4 \cdot H_2O$. Nous pensons qu'il s'agit de $TiCl_2(CH_3COO)_2$ car dans ce composé % Cl = 29,90 et % Ti = 20,22. Les autres substances signalées sont des produits résultant de l'hydrolyse partielle du dichlorure diacétate de titane.

A partir de 1946, on trouve dans la littérature des publications de brevets ayant trait à l'obtention de $TiCl_2(CH_3COO)_2$ par action directe de l'acide acétique sur le tétrachlorure de titane en phase vapeur (4) (5) (6) (7) (8) (9).

La substance ainsi préparée peut être utilisée comme catalyseur dans la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques (4) (5) (9) (10).

On signale aussi l'emploi de ce composé dans le traitement des fibres textiles en vue de leur ignifugation (11) (12) (13) (14). HERMANN et WEIL (15) préconisent son addition à des mélanges d'hydrocarbures afin d'obtenir une combustion plus complète. Il est aussi possible d'utiliser le dichlorure diacétate de titane comme catalyseur dans l'estérification de l'acide oléique par l'éthyle (2) hexanol (16).

MOSTARDINI et ALBERTI (8) signalent également la préparation du dichlorure dipropionate de titane qu'ils emploient comme catalyseur dans la polymérisation de l'éthylène. Les brevets cités ne mentionnent aucun résultat analytique et n'indiquent pas si les dichlorures dialcanoates signalés ont été isolés à partir des mélanges réactionnels.

En 1953 JACINI (17) prépare les composés $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$, $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{COO})_2$ ainsi que $\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$, $\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_4$ et $\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_4$ par action directe du tétrachlorure de titane sur les acides correspondants. Les dosages de l'élément titane sont en bon accord avec les formules proposées.

En 1957 et 1958, ^HMEHROTRA et ses collaborateurs publient une série de travaux sur les diverses réactions permettant d'obtenir les tétra-alcanoates de titane. Ils envisagent l'action des acides organiques en excès sur le tétrachlorure de titane d'une part, ou sur les tétra-alcoolates de titane d'autre part.

1/ Action de CH_3COOH en excès sur TiCl_4 (Essai d'obtention du tétra-acétate de titane).

En laissant le mélange réactionnel évoluer à température ordinaire, c'est le dérivé disubstitué qui se forme $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (18). Par chauffage à reflux en présence d'anhydride acétique, la substitution se poursuit mais sans atteindre le terme $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Le solide obtenu correspond au composé $0 \left[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \right]_2$ (19) ou à des mélanges des composés $0 \left[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \right]_2$ et $0 \left[\text{TiCl}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \right]_2$ (20). Il faut signaler qu'aucune tentative n'est entreprise pour isoler ces substances en vue de leur étude.

2/ Action de quelques acides organiques en excès sur les tétra-alcoolates de titane. (Essai d'obtention de tétra-alcanoates de titane).

Au cours des diverses expériences, MEHROTRA et Coll. (21) n'obtiennent jamais plus de trois moles d'alcool par mole de tétra-alcoolates de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$ quel que soit l'acide utilisé $\text{R}'\text{COOH}$ (acides acétique, propionique, butyrique ou stéarique). Les substances solides finalement obtenues correspondent à $0 \left[\text{Ti}(\text{R}'\text{COO})_3 \right]_2$ et non aux tétra-alcanoates.

Lorsque l'on traite les alcoolates de titane par un excès d'acide organique $\text{R}'\text{COOH}$ mais en présence d'acétone anhydre, on obtient les composés $\text{TiO}(\text{R}'\text{COO})_2$ et $0 \left[\text{Ti}(\text{R}'\text{COO})_3 \right]_2$ dans des proportions qui varient avec la nature du radical R' (22). Avec l'acide stéarique, on arrive à un mélange d'une mole de $\text{TiO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ pour huit moles de $0 \left[\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 \right]_2$; cette substance contenant théoriquement 6,98 % de titane (expérimentalement % Ti = 6,92). Ce résultat est à rapprocher de celui signalé antérieurement par RYAN et PLECHNER (23) qui, en faisant agir du tétrachlorure de titane sur un mélange d'acide stéarique et de carbonate de calcium, avaient obtenu un composé dont la teneur en titane était de 6,5 %.

Les auteurs pensaient avoir préparé $\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$.

Les tétra-alcoolates de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$ les plus souvent utilisés par MEHROTRA sont ceux pour lesquels $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. L'action de l'anhydride acétique sur un tétra-alcoolate de titane conduit aussi au composé $\text{O}[(\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3)_2]$, mais PANDE et MEHROTRA (24) ont pu isoler des substances intermédiaires du type $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OR})_2$.

En 1961, MEHROTRA (25) fait la critique des travaux cités précédemment. Il indique en particulier que l'action directe de l'acide acétique en excès et en présence d'anhydride acétique sur le tétrachlorure ou un tétra-alcoolate de titane ne permet pas de préparer le tétra-acétate de titane. A la limite, ces réactions conduisent à un mélange des composés $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{O}[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$.

Plus récemment, ce même auteur (26) prépare le dichlorure diacétate de titane par action de l'acétate de tertibutyle sur le tétrachlorure de titane en utilisant des proportions de 2 moles d'ester par mole de TiCl_4 . Un excès d'ester ne conduit pas à l'obtention du tétra-acétate de titane.

En 1957, LYSENKO et OSIPOV (27) signalent la formation des composés TiCl_3HCOO et $\text{TiCl}_3\text{CCl}_3\text{COO}$ au cours de la décomposition de complexes du type TiCl_4 , 1 ester mais ces trichlorures monoalcanoates de titane ne sont pas étudiés. C'est en 1958 que KAPOOR et Coll. (20) isolent le trichlorure monoacétate de titane après réaction d'une mole d'acide acétique par mole de tétrachlorure de titane en milieu non dilué.

NERDEL et BURGHARDT (28) indiquent avoir préparé $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ par action de l'acétate de sodium sur le tétrachlorure de titane alors que GAYER et Coll. (29) isolent le composé $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, 2 CH_3COOH en faisant agir l'acide acétique sur TiCl_4 en présence d'une faible quantité d'anhydride acétique et d'acétate de potassium. Ces deux derniers résultats sont en contradiction avec les conclusions précédentes de MEHROTRA (25).

C'est en 1964 que SCHWARTZ et Coll. (30) entreprennent une étude spectrale infrarouge et des mesures cryoscopiques dans le benzène sur le dichlorure diacétate et le dichlorure dipropionate de titane. L'interprétation des résultats est très critiquable, surtout en ce qui concerne la cryométrie étant donné la quasi insolubilité de ces composés dans le benzène.

Enfin il faut citer la préparation du dichlorure dipropionate de titane par KUMAMOTO (31) et son utilisation comme catalyseur dans la polymérisation du propylène.

II.- DERIVES DE L'ETAIN (IV)

L'action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain peut conduire à la formation de deux sortes de composés :

- 1 - des composés d'addition
- 2 - des dérivés de substitution.

A/ Etude des composés d'addition.

Il existe un nombre important de travaux se rapportant à des mesures physiques sur les systèmes $\text{SnCl}_4\text{-RCOOH}$ alors que dans le cas du tétrachlorure de titane la littérature en est totalement dépourvue.

Dès 1910, PFEIFFER (32) cite une préparation du composé d'addition $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. STRANATHAN et STRONG (33) étudient en 1927 le système $\text{SnCl}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$ et mettent en évidence par des mesures de viscosité le composé $\text{SnCl}_4, 3 \text{CH}_3\text{COOH}$. DAVIDSON (34) indique avoir isolé un composé solide de formule $\text{SnCl}_4, 4 \text{CH}_3\text{COOH}$ mais il ne semble pas possible de retenir ce résultat comme significatif et valable. USANOVICH et KALABANOVKAYA (35)(36) reprennent en 1947 l'étude du système $\text{SnCl}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$. Des mesures de conductivité électrique et de viscosité ainsi que l'étude du diagramme binaire ne permettent de mettre en évidence qu'un seul composé $\text{SnCl}_4, 3 \text{CH}_3\text{COOH}$. Toutefois, les auteurs réussissent à isoler et à étudier le composé $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$. Les composés du type $\text{SnCl}_4, 2 \text{RCOOH}$ et $\text{SnCl}_4, 3 \text{RCOOH}$ ont pu être caractérisés dans le cas des acides propionique, butyrique et n-caproïque par YAKOVLEVA et SUMAROKOVA (37) en utilisant les mêmes méthodes qu'USANOVICH, alors que dans l'étude des systèmes formés par le tétrachlorure d'étain et les acides acétiques chlorés aucun composé n'a pu être mis en évidence (38). Des interactions entre les réactifs ont toutefois été observés dans le cas de l'acide monochloracétique. Ces résultats ont amené les chercheurs à envisager l'étude de l'action des acides organiques RCOOH sur les composés $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ et $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Il a alors été possible de caractériser les composés $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}, 2 \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (39), $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, 2 \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (40) et $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (41).

L'acidité du composé $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (42) est plus forte que celle de l'acide acétique, ce qui expliquerait l'existence des composés $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}, \text{RCOOH}$ et $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}, 2 \text{RCOOH}$ assimilables à des complexes acide-base : $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ jouant le rôle d'acide et RCOOH celui de base. Il en irait de même pour le composé $\text{SnCl}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Des mesures de moments dipolaires (43) sur $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ et sur $\text{SnCl}_4, 3 \text{CH}_3\text{COOH}$ indiquent justement que, dans ce dernier, les trois molécules d'acide acétique ne sont pas équivalentes et que si deux d'entre elles sont liées de façon identique sur le tétrachlorure d'étain, la troisième est fixée différemment.

Des mesures de conductivité, de viscosité et de densité réalisées sur les systèmes $\text{SnBr}_4 - \text{RCOOH}$ ont d'autre part mis en évidence les composés $\text{SnBr}_4, 3 \text{ RCOOH}$ et $\text{SnBr}_4, 4 \text{ RCOOH}$ (44).

Elles ont permis aux auteurs de conclure que le tétrabromure d'étain est un acide de Lewis plus faible que le tétrachlorure d'étain.

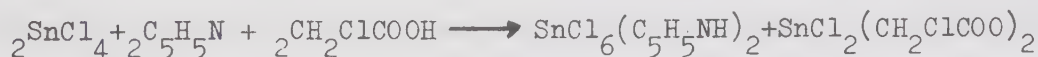
Les travaux cités jusqu'à présent ont été complétés par des mesures cryométriques sur les systèmes $\text{SnCl}_4 - \text{RCOOH}$ et $\text{SnCl}_4 - \text{RCOOH} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

En milieu benzénique, les composés $\text{SnCl}_4, 2 \text{ RCOOH}$ (45) ont pu être caractérisés avec les acides pour lesquels $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}, \text{C}_6\text{H}_5$ et CH_2Cl .

Les mêmes auteurs (46) poursuivent leurs travaux sur les solutions benzéniques des composés $\text{SnCl}_4, 2 \text{ CH}_3\text{COOH}$ et $\text{SnCl}_4, 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et des acides $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CCl}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. L'existence des composés du type $\text{SnCl}_4, 2 \text{ CH}_3\text{COOH}, \text{B}$ et $\text{SnCl}_4, 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{B}$ où B est l'un des acides cités plus haut, est confirmée.

Enfin SUMAROKOVA et Coll. (47) déduisent de leurs mesures cryométriques l'existence du composé $\text{SnCl}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CH}_3\text{COOH}$ qu'ils réussissent à isoler par la suite. $\text{SnCl}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{SnCl}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CH}_3\text{COOH}$. Les mélanges $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ se comportent différemment. Dans ce cas, les auteurs obtiennent un produit solide $\text{SnCl}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2$ qu'ils analysent.

La formation de ce précipité dans le milieu réactionnel nécessite celle du dérivé de substitution $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$ restant en solution dans le benzène.



L'interprétation de ces résultats ne semble pas correspondre à la réalité car le dichlorure di-monochloracétate d'étain que nous avons obtenu par action de SnCl_4 sur l'acide monochloracétique a une solubilité dans le benzène très faible.

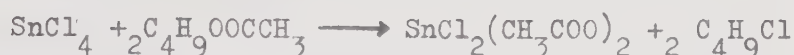
B/ Etude des dérivés de substitution

L'action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain provoque la formation de composés d'addition comme nous venons de le voir, mais permet aussi d'obtenir des composés de substitution du type $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Par concentration sous vide partiel d'un mélange de tétrachlorure d'étain, d'acide et d'anhydride acétique, FICHTER et REICHARD (2) préparent le dichlorure diacétate d'étain. C'est un solide blanc dont la température de fusion est de 213°C .

LITUYAK et SUMAROKOVA (48) observent la formation du précipité $\text{SnCl}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ lorsqu'ils ajoutent du tétrachlorure d'étain dans un mélange équimoléculaire d'aniline et d'acide acétique. L'évaporation ultérieure de la phase liquide permet d'obtenir le dichlorure diacétate d'étain. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par SUMAROKOVA (47) dans l'étude cryoscopique en milieu benzénique des mélanges $\text{SnCl}_4\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{ClCOOH}$.

Le dichlorure diacétate d'étain a pu être aussi préparé par MEHROTRA et GUPTA (49) en traitant le tétrachlorure d'étain par l'acétate de butyle. Les auteurs obtiennent à côté de $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ le chlorure de butyle.

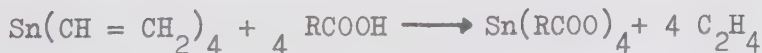


JAURA et BAJWA (50) indiquent avoir préparé le trichlorure monopropionate en chauffant à reflux un mélange de tétrachlorure d'étain et d'acide propionique. La température de fusion du produit est de 160°C . Ce résultat semble indiquer qu'il s'agit très vraisemblablement du dichlorure dipropionate que nous avons préparé et dont la température de fusion est 158°C .

Alors que le tétra-acétate de titane n'est pas connu, le tétra-acétate d'étain est décrit dans la littérature. Différentes méthodes peuvent être retenues pour le préparer. La plus simple consiste à traiter le tétra-iodure d'étain par l'acétate de thallium en milieu anhydride acétique (51).



Il est possible d'autre part d'obtenir le tétra-acétate et le tétra-propionate d'étain par action des acides correspondants sur le tétravinyl-étain (52). Les auteurs signalent le passage au trichlorure monopropionate d'étain en traitant le tétra-propionate par le chlorure d'hydrogène, mais l'étude de ce trichlorure monopropionate n'a pas été envisagée plus particulièrement.

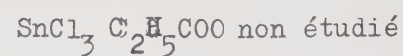
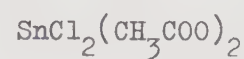
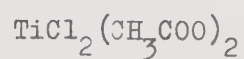
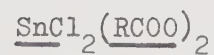


MOORE et LANNING (53) arrivent à préparer le tétra-butyrate et le tétra-benzoate d'étain par action du tétrachlorure d'étain sur les sels de sodium des acides correspondants.



Il faudrait citer pour être complet les composés organométalliques de l'étain (IV) comprenant des groupements alcanates (composés du type $\text{R}_2\text{Sn}(\text{R}'\text{COO})_2$, $\text{R Sn}(\text{R}'\text{COO})_3$, $\text{R}_3\text{Sn}(\text{R}'\text{COO})$ et $\text{R}_2\text{ClSn}(\text{R}'\text{COO})$ (53). Les substances à la base de leur préparation sont R_2SnCl_2 et R_2SnO .

En résumé, nous donnons les différents chlorures alcanates de titane et d'étain signalés dans la littérature



P R E L I M I N A I R E S

- - - - -

Nous exposerons ici brièvement les techniques des manipulations, la préparation des substances de départ et les méthodes des dosages retenus pour les analyses chimiques.

A/ Techniques des manipulations :

Les réactifs utilisés ainsi que les substances préparées sont très hygroscopiques. De ce fait, nous avons été amené à purifier les produits de départ en diminuant au maximum leur teneur en eau. Les appareils doivent être parfaitement secs. Ils sont protégés de l'humidité présente dans l'air ambiant par des colonnes contenant de l'anhydride phosphorique et balayés par des courants de gaz secs. Il est ainsi possible de manipuler en atmosphère quasi anhydre. Pour toutes les opérations effectuées en dehors de tels appareils, nous utilisons une boîte à gants dont l'air est desséché par de l'anhydride phosphorique. Après leur préparation, les substances obtenues sont rapidement introduites dans des ampoules en pyrex que l'on scelle en vue de leur conservation.

L'enregistrement des spectres d'absorption infrarouge est effectué sur un appareil BECKMAN modèle I.R. 10 dont la gamme d'onde va de 2,5 à 30 μ m (4.000 à 300 cm^{-1} en nombre d'ondes). La plupart des substances étudiées étant des solides, les préparations sont effectuées en utilisant comme milieu dispersif du nujol ou du fluorolube. Le fluorolube permet de travailler, notamment dans les régions de 2900, de 1460 et de 1380 cm^{-1} où le nujol possède de très fortes bandes d'absorption.

L'étude aux rayons X est réalisée sur un appareil SIEMENS avec une chambre DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence. L'échantillon de substance est finement broyé sous boîte à gants avant d'être introduit dans un tube de LINDEMANN. On utilise la radiation $K\alpha$ du cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda = 0,15418$ nm. Le diagramme de poudre est enregistré sur film photographique. Le temps de pose est de 4 à 5 heures pour une tension de 35 Kv et une intensité de 20 mA.

B/ Preparation des reactifs de depart :

Nous utilisons :

- Les acides de Lewis : le tétrachlorure de titane
le tétrachlorure d'étain.

- Les acides organiques : Il s'agit essentiellement d'acides aliphatiques renfermant peu d'atomes de carbone. Les acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, pivalique, ainsi que les acides mono - di - et trichloracétique.

- Les solvants : Tétrachlorure de carbone, benzène , éther de pétrole, dichlorométhane.

- Les bases de Lewis : Le chlorure de nitrosyle, l'oxytrichlorure de phosphore, les nitriles (acétonitrile et propionitrile).

I/ Les tétrachlorures de titane et d'étain.

Après distillation en milieu anhydre des produits commerciaux, les tétrachlorures de titane et d'étain sont conservés à l'abri de la lumière dans des ampoules scellées.

II/ Les acides organiques.

Ils sont utilisés sans purification particulière. Leur qualité commerciale est "pour analyses". Leur température de cristallisation est vérifiée périodiquement.

III/ Les bases de Lewis.

1/ Le chlorure de nitrosyle est préparé suivant la méthode de WHITTAKER, LUNDSTROM et MERZ (54) par passage d'oxyde d'azote(IV) gazeux à travers une colonne de chlorure de potassium renfermant 2 % d'eau. Sa purification est obtenue en le distillant et en le faisant passer à travers une colonne d'anhydride phosphorique.

2/ L'oxytrichlorure de phosphore du commerce est distillé à l'abri de l'humidité. Deux opérations successives sont nécessaires pour obtenir un liquide dont la température d'ébullition reste constante. La pureté de l'oxytrichlorure de phosphore est contrôlée en déterminant sa température de cristallisation ($T = 1,17^{\circ}\text{C}$).

3/ Les nitriles (acétonitrile et propionitrile) sont distillés soigneusement. Comme pour l'oxytrichlorure de phosphore, il est nécessaire de réaliser deux distillations successives. Leur teneur en eau est déterminée par la méthode de Karl Fischer.

Pour l'acétonitrile, nous arrivons à 0,14^m g. d'eau par gramme et pour le propionitrile à 0,102 mg d'eau par gramme. Ces résultats nous permettront de considérer comme négligeables les effets de l'eau introduite par un nitrile dans un milieu réactionnel.

Le chlorure de nitrosyle, l'oxytrichlorure de phosphore, l'acétonitrile et le propionitrile sont conservés en ampoules scellées à l'abri de la lumière.

B/ Méthodes analytiques :

Nous avons été amenés à doser les éléments : Ti, Sn, Cl, P, N et les groupements RCOO. Les substances préparées sont très hygroscopiques et, de ce fait, très facilement décomposées par l'eau.

1/ Les teneurs en éléments chlore et phosphore ainsi qu'en groupement RCOO sont déterminées à partir de la solution aqueuse obtenue après hydrolyse totale.

a/ Elément chlore. Les chlorures sont dosés par potentiométrie à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent.

b/ Groupeement RCOO. L'acide organique correspondant est entraîné par distillation; l'acidité du distillat est déterminée à l'aide d'une solution titrée de soude caustique en présence de phénolphthaléine. On obtient de bons résultats avec les acides propionique, butyrique et isobutyrique, ces acides formant avec l'eau des mélanges azéotropiques à point d'ébullition minimal. Pour l'acide acétique et l'acide pivalique, il faut distiller plus complètement et l'on entraîne alors un peu d'acide chlorhydrique. On doit doser les chlorures présents par potentiométrie et en tenir compte dans le calcul de la quantité d'acide faible entraîné. La précision de la méthode reste faible. Dans le cas des acides chloracétique, dichloracétique et trichloracétique, on dose le chlore total après ébullition pendant 4 heures de la solution rendue basique par addition de soude caustique. Il y a destruction des groupements CH_2ClCOO , CHCl_2COO et CCl_3COO avec apparition d'anion chlorure. Connaissant le pourcentage en chlore minéral, on en déduit les teneurs en chlore organique ou en groupeement CH_2ClCOO , CHCl_2COO et CCl_3COO .

c/ Elément phosphore. L'élément phosphore est dosé par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien. L'addition d'acide citrique permet de complexer l'élément titane. MgNH_4PO_4 est transformé en pyrophosphate de magnésium par chauffage à 400°C. Une double précipitation du phosphate ammoniacomagnésien est souhaitable (55).

2/ Elément titane.

Le dosage est réalisé sur une solution obtenue après hydrolyse en milieu acide sulfurique 2 N. On opère par colorimétrie du complexe coloré formé par le cation titane (IV) avec le peroxyde d'hydrogène (56) à 400 nm. On utilise un spectrophotomètre U.V. visible - BECKMAN, type D.B. L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions témoins obtenues après hydrolyse en milieu acide sulfurique de tétrachlorure de titane.

3/ Elément étain.

Le dosage est effectué à partir d'une solution obtenue après hydrolyse en milieu acide nitrique dilué. On opère par gravimétrie. L'hydroxyde d'étain (IV) est précipité en présence de nitrate d'ammonium par une solution d'ammoniac, filtré et calciné pour obtenir SnO_2 .

4/ Elément azote.

a/ Les substances contenant du chlorure de nitrosyle sont hydrolysées en atmosphère d'oxygène par une solution de soude caustique 10 N, à 0°C. La totalité de l'azote est transformée en nitrite ou en nitrate que l'on dose par la méthode de Dewarda (57).

b/ L'azote sous forme nitrile dans les composés renfermant CH_3CN ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ est dosé par la méthode de Kjeldahl après minéralisation par l'acide sulfurique à 66 % à température ordinaire.

Remarque :

1/ Les composés décrits étant tous des dérivés du titane (IV) et de l'étain (IV) nous nous sommes abstenus de le rappeler au cours de la rédaction.

2/ Dans les écritures utilisées TiCl_3RCOO
 $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$
 $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$
 TiCl_4 , 2 L avec L = coordinat NOCl ,
 CH_3CN ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ou POCl_3
 TiOCl_2 , 2 POCl_3
 SnOCl_2 , 2 POCl_3
 TiO_2 , 2 POCl_3

nous ne tenons compte que de la stoechiométrie des composés.

Notation utilisée en spectroscopie infrarouge.

ν = vibration de valence
 δ = vibration de déformation hors du plan
 γ = vibration de déformation dans le plan
 W = vibration d'oscillation "Wagging"
 r = vibration de balancement "rocking"
 s = symétrique as = asymétrique

Notation indiquant les intensités (bandes d'absorption en infrarouge ou raies de diagramme de poudre)

FF = très fort
 F = fort
 MF = moyen fort
 M = moyen
 m = moyen faible
 f = faible
 ff = très faible

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'ACTION DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES ALIPHATIQUES

SUR LES TETRACHLORURES DE TITANE ET D'ETAIN.

PREPARATION ET CARACTERISATION (SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

ET DIAGRAMMES DE POUDRE) DES COMPOSES OBTENUS. LEUR ETUDE

CRYOMETRIQUE EN SOLUTION DANS LE BENZENE .

CHAPITRE I - ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LE TETRACHLORURE DE TITANE.

PREPARATION DES CHLORURES ALCANOATES DE TITANE.

Nous nous sommes proposés de reprendre l'étude de la réactivité du tétrachlorure de titane sur quelques acides organiques. Selon les proportions des réactifs engagés, nous avons mis en évidence la formation de deux séries de composés solides :

les trichlorures monoalcanoates de titane résultant de l'action d'une mole d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane

Les dichlorures dialcanoates de titane résultant de l'action de deux moles d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane .

A/ Mise en évidence de la réaction d'une mole d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane.

a/ acide acétique - Préparation du trichlorure monoacétate de titane. $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

KAPOOR, PANDE et MEHROTRA (20) préparent ce composé à partir d'un mélange de 1,26 moles de tétrachlorure de titane pour une mole d'acide acétique. Nous utilisons des proportions de 1,1 moles de TiCl_4 pour une mole de CH_3COOH . La réaction est réalisée dans un récipient à tubulure latérale, protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à anhydrique phosphorique. Les réactifs sont introduits à température ordinaire sous courant d'azote sec, le tétrachlorure de titane en premier, puis l'acide acétique très lentement. Il se développe rapidement une coloration jaune et le mélange réactionnel s'échauffe notablement. On obtient une substance visqueuse de couleur orangée qui se décompose après quelques minutes avec élimination du chlorure d'hydrogène et formation d'un solide jaune. Pendant toute la durée de l'opération, on maintient le courant d'azote sec au dessus du milieu réactionnel. Le solide jaune obtenu est repris par du tétrachlorure de carbone, filtré dans l'appareil schématisé figure I lavé avec ce solvant, puis séché sous vide pendant six heures.

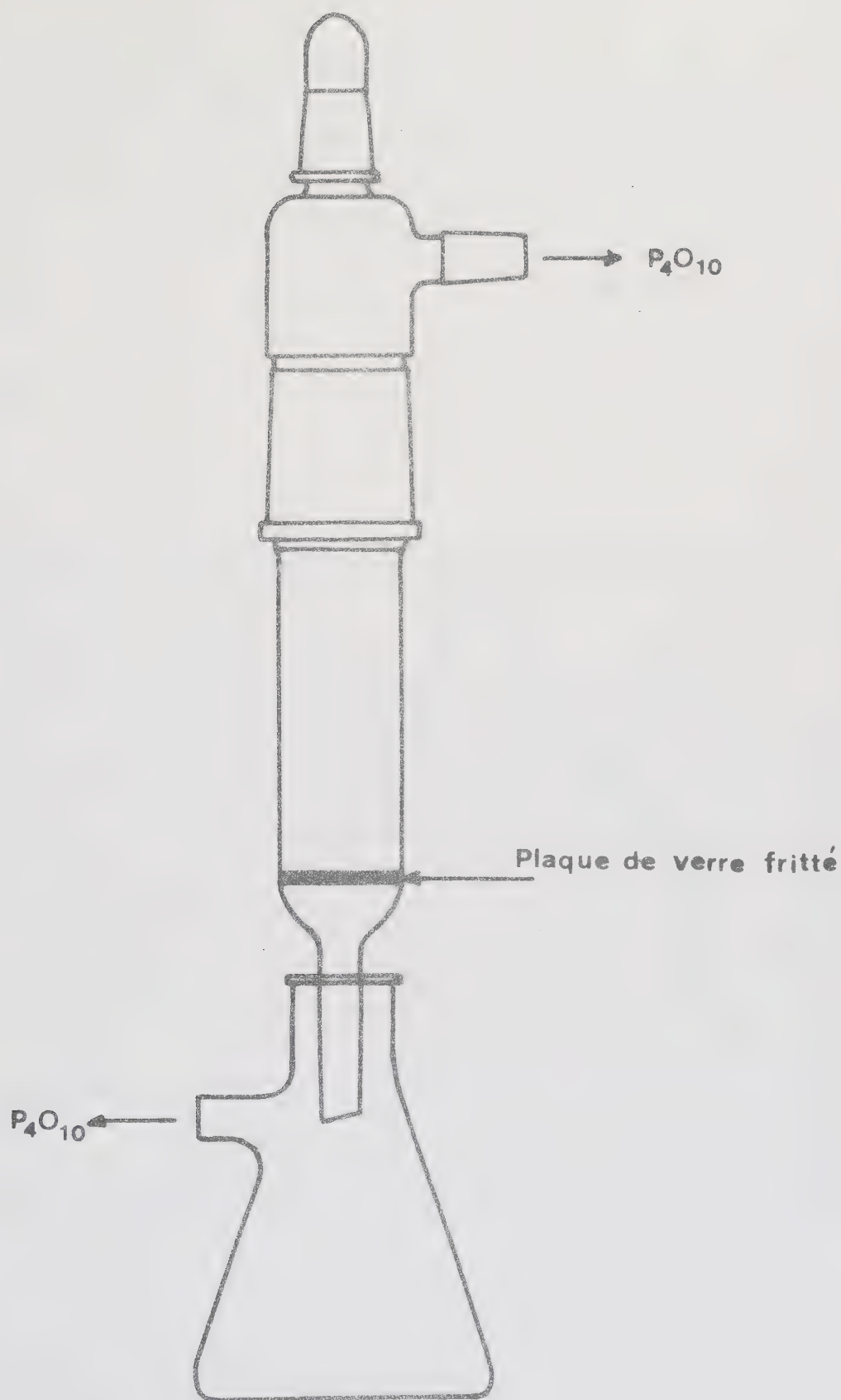


Figure N° 1

Malgré plusieurs lavages, le tétrachlorure de carbone se colore toujours en jaune; ceci indique que la substance obtenue, le trichlorure monoacétate de titane, est légèrement soluble dans ce solvant lorsqu'elle est fraîchement préparée. L'étude de la substance obtenue donne les résultats suivants :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	CH_3COO	Ti	Cl	CH_3COO
Pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$	22,45	49,85	27,68	22,22	50,49	27,54

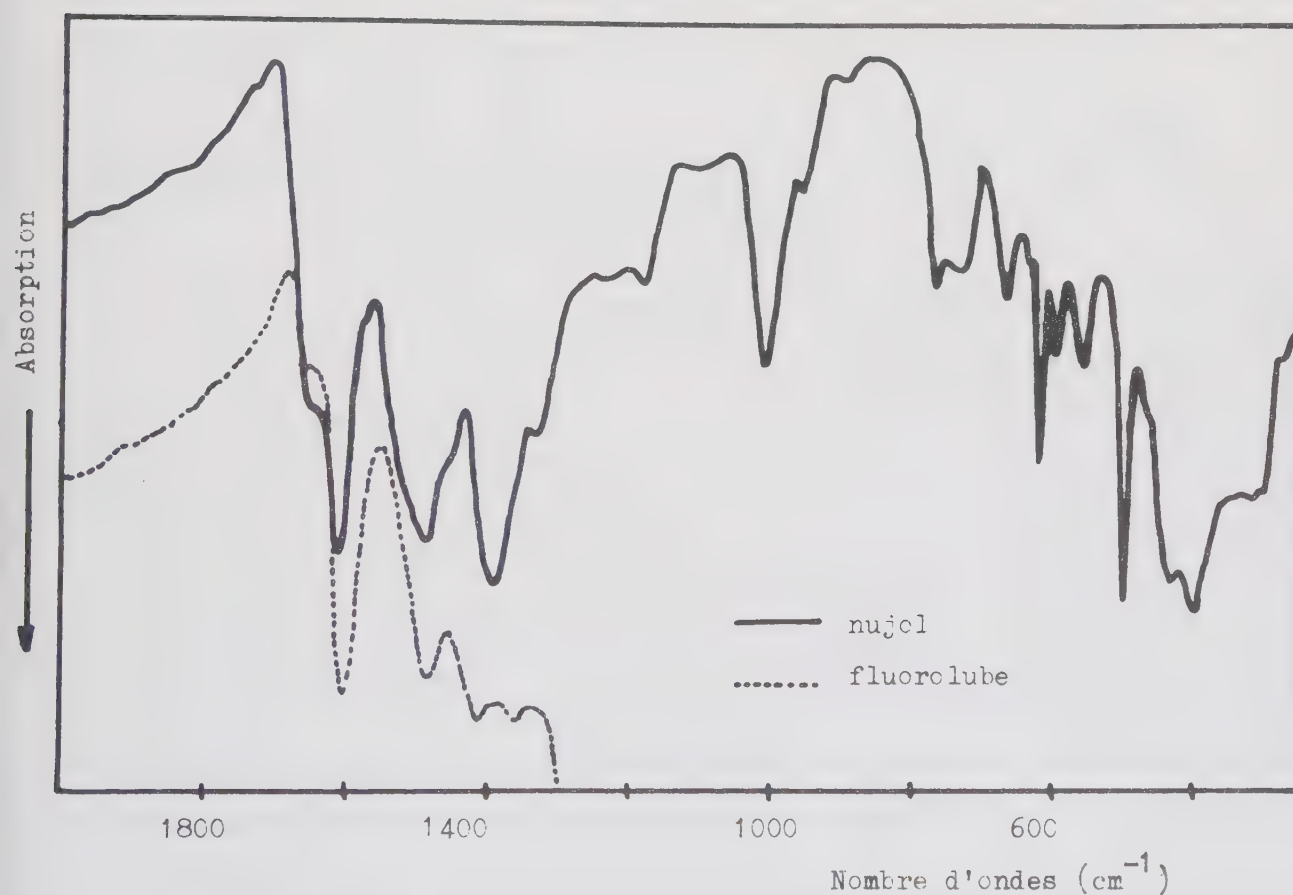


Figure N°2 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monoacétate préparé à température ordinaire.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,280	M	3,835	f	2,474	f
7,462	F	3,690	f	2,401	f
6,960	FF	3,334	F	2,380	f
5,621	F	3,194	M	2,291	f
4,969	M	3,044	f	1,692	f
4,506	m	2,776	m	1,580	f
4,288	f	2,612	m	1,541	ff
4,013	f	2,534	f		

TABLEAU N° 1 : Diagramme de poudre de $TiCl_3CH_2COO$ obtenu à température ordinaire.

b/ Acide propionique - Préparation du trichloruremono-
propionate de titane- $TiCl_3(C_2H_5COO)$

Comme précédemment pour la préparation du trichlorure monoacétate de titane, on opère en milieu non dilué avec des proportions d'une mole d'acide propionique pour 1,1 moles de tétrachlorure de titane. La réaction étant très violente au voisinage de 20°C, on se place à plus basse température (-10 à -15°C). Dès le début de l'introduction de l'acide, le mélange réactionnel se colore en jaune orange; il y a dégagement de chlorure d'hydrogène et formation d'un solide jaune, le trichlorure monopropionate de titane, qui se développe rapidement dans tout le milieu réactionnel. On abandonne pendant une journée à température ordinaire la substance obtenue avant de la filtrer dans l'appareil de la figure I, et de la laver au tétrachlorure de carbone. On limite le nombre des lavages car la solubilité est assez importante, nettement plus élevée que dans le cas du trichlorure monoacétate de titane. On sèche ensuite sous vide pendant six heures.

L'étude de la substance donne :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	C_2H_5COO	Ti	Cl	C_2H_5COO
Pour $TiCl_3C_2H_5COO$	21,07	46,78	32,14	20,23	48,77	32,09

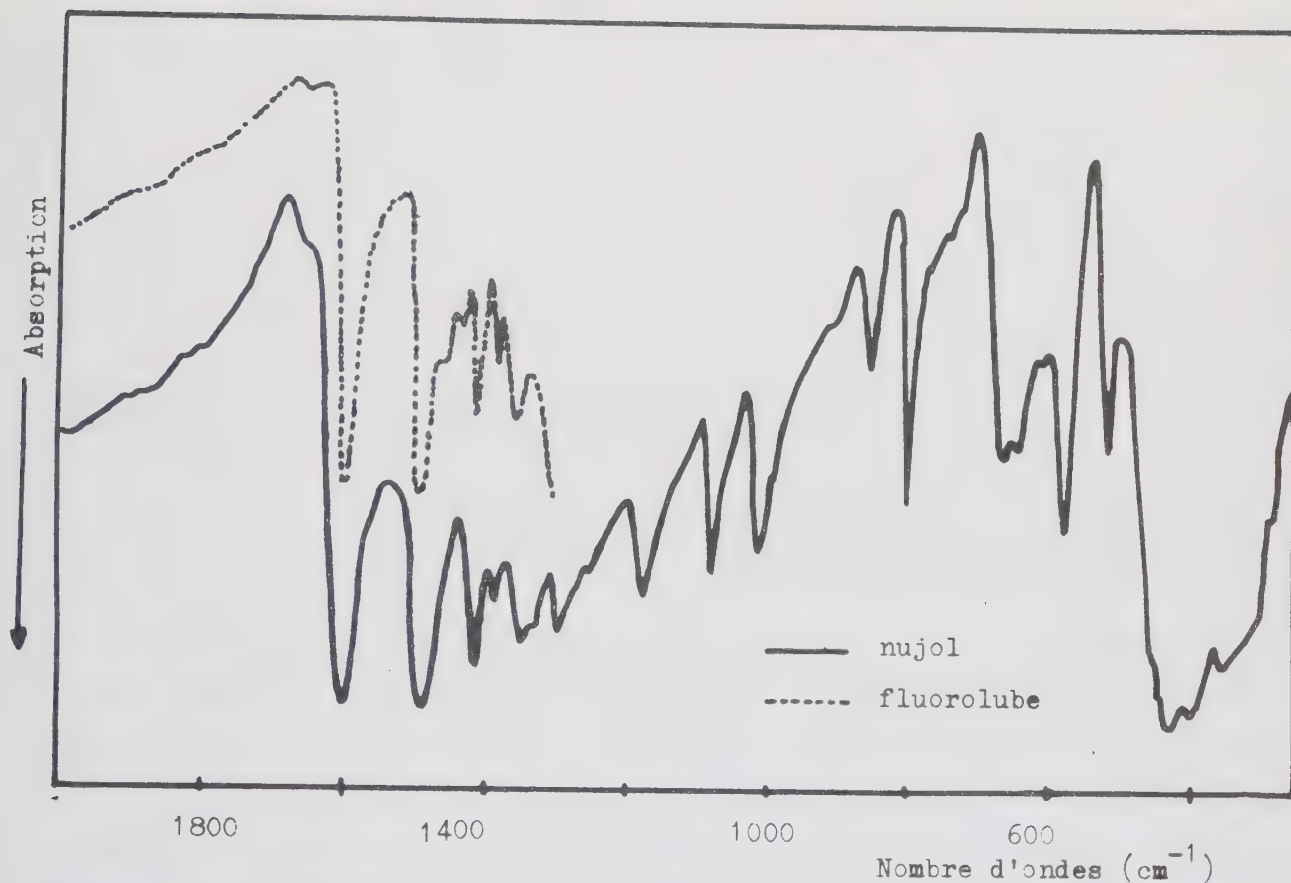


Figure N°3: Etude spectrale infrarouge du trichlorure monopropionate de titane.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
8,314	F	3,520	M	2 525	i
7,021	FF	3,329	M	2,373	m
6,088	M	3,193	m	2,274	f
5,790	f	3,040	mf	2,216	f
5,142	f	2,950	mf large	2,113	f
4,852	m	2,903	f	1,925	f
4,154	f	2,800	mf	1,734	f
3,925	f	2,584	m		

TABLEAU N° 2 : Diagramme de poudre de $TiCl_3(C_2H_5COO)$

c/ Acide pivalique : Préparation du trichlorure monopivalate de titane- $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$.

Le déroulement de l'opération est comparable à ce qui est décrit précédemment dans le cas de l'acide propionique. Les proportions des réactifs sont de une mole d'acide pivalique pour 1,1 moles de tétrachlorure de titane. On se place à $-25^{\circ}C$ car la réaction est très violente. Le milieu réactionnel est ramené à température ordinaire après l'introduction des réactifs. Après avoir laissé la réaction évoluer pendant 2 jours, on filtre le solide jaune formé - (appareil figure I) - on le lave à l'éther de pétrole avant de le sécher sous vide pendant six heures. La solubilité élevée du trichlorure monopivalate de titane dans le tétrachlorure de carbone ne permet pas l'emploi de ce solvant comme liquide de lavage.

L'étude du produit obtenu donne :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	$(CH_3)_3CCOO$	Ti	Cl	$(CH_3)_3CCOO$
Pour $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$	18,75	41,64	39,60	19,63	42,82	38

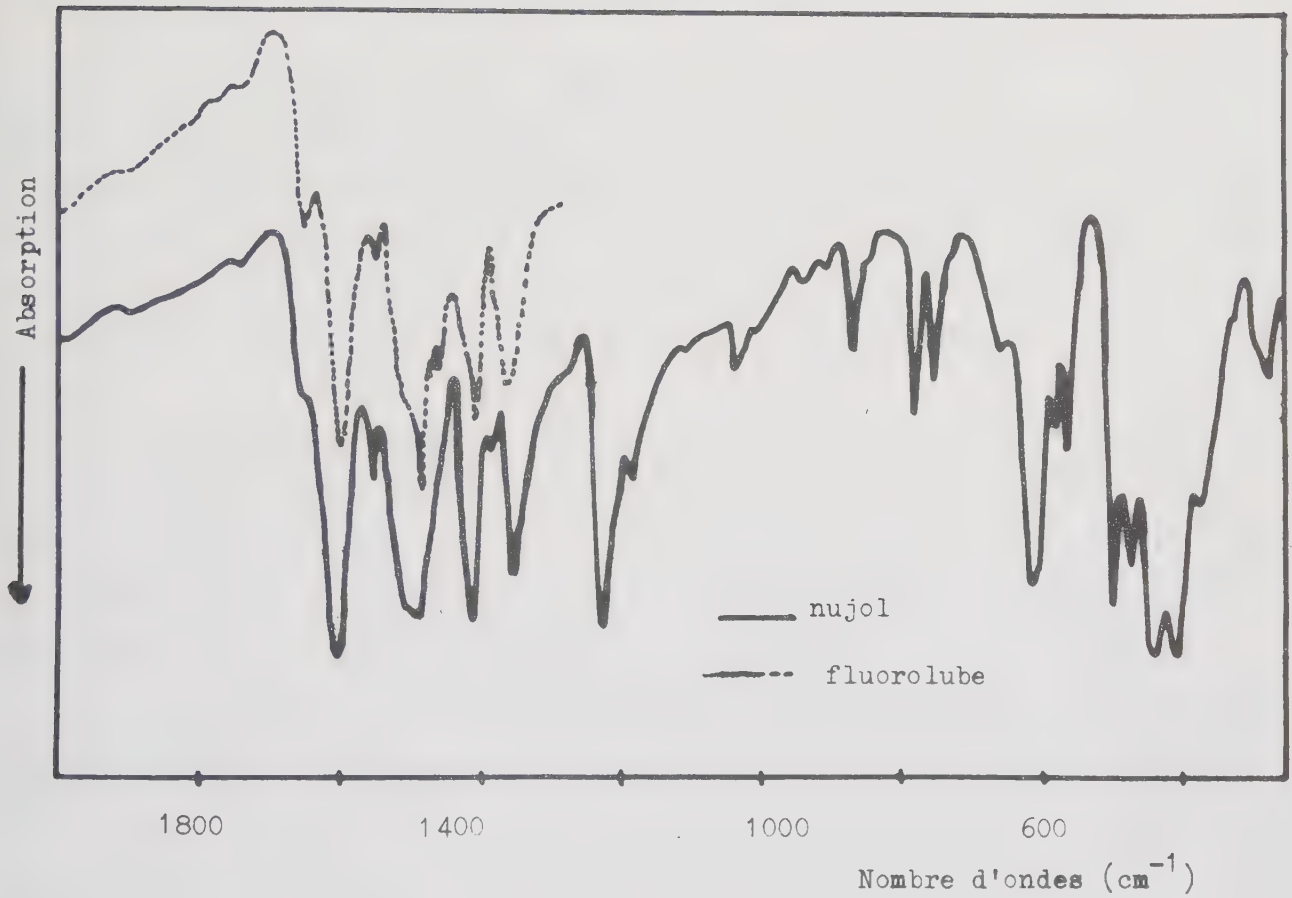


Figure N°4 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monopivalate de titane.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,499	FF	4,813	m	3,038	f
8,397	FF	4,407	m	2,949	f
6,692	m	4,187	m	2,851	f
6,281	f	4,033	mf	2,750	M
5,945	f	3,743	f	2,680	m
5,689	FF	3,666	m	2,433	m
5,265	M	3,530	m	2,353	f
5,030	m	3,229	m	2 250	m
		3,130	f	2,185	m

TABLEAU N° 3 : Diagramme de poudre de $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$

d/ Acides butyrique et isobutyrique : Préparation du trichlorure monobutyrate et du trichlorure mono isobutyrate de titane.

Dans le cas des acides butyrique et isobutyrique, nous utilisons un excès de $TiCl_4$ par rapport aux quantités stéchiométriques. Les réactions sont violentes, ce qui nous oblige à travailler à basse température ($-25^{\circ}C$). Le dégagement de chlorure d'hydrogène et les solides jaunes attendus se forment rapidement. Leur purification s'avère très difficile car leur solubilité dans CCl_4 , le benzène ou l'éther de pétrole est si importante que l'on doit abandonner l'emploi de ces solvants.

Après avoir laissé la réaction évoluer lentement pendant plusieurs jours, on introduit le mélange réactionnel dans l'appareil de la figure 1 et on fait passer un courant d'azote sec très lent à travers le solide formé. De cette façon en quelques heures on élimine correctement l'excès de tétrachlorure de titane. Un séchage sous vide pendant quelques minutes peut alors être envisagé.

Les composés obtenus $TiCl_3CH_3CH_3CH_2CH_2COO$ et $TiCl_3(CH_3)_2CHCOO$ se sont révélés très instables, en particulier le dérivé de l'acide isobutyrique. Une élévation de la température aux environs de $40^{\circ}C$, un débit gazeux trop violent au cours de leur purification ou un séchage sous vide prolongé peut provoquer leur décomposition et la formation de masses visqueuses brunes.

Etude du trichlorure monobutyrate de titane :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	C_3H_7COO	Ti	Cl	C_3H_7COO
Pour $TiCl_3CH_3CH_3CH_2CH_2COO$	19,84	44,06	36,09	19,16	44,77	36,28

$d_{hkl} (\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl} (\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl} (\text{\AA})$	Intensité
12,303	F	4,980	M	2,485	m
10,828	FF	4,130	f	2,409	f
7,495	F	3,433	m	2,324	f
6,303	M	3,113	M	2,252	f
5,863	M	3,005	m	2,034	f
5,380	f	2,546	m	1,721	m
				1,631	f

TABLEAU N° 4 : Diagramme de poudre du trichlorure monobutyrate de titane

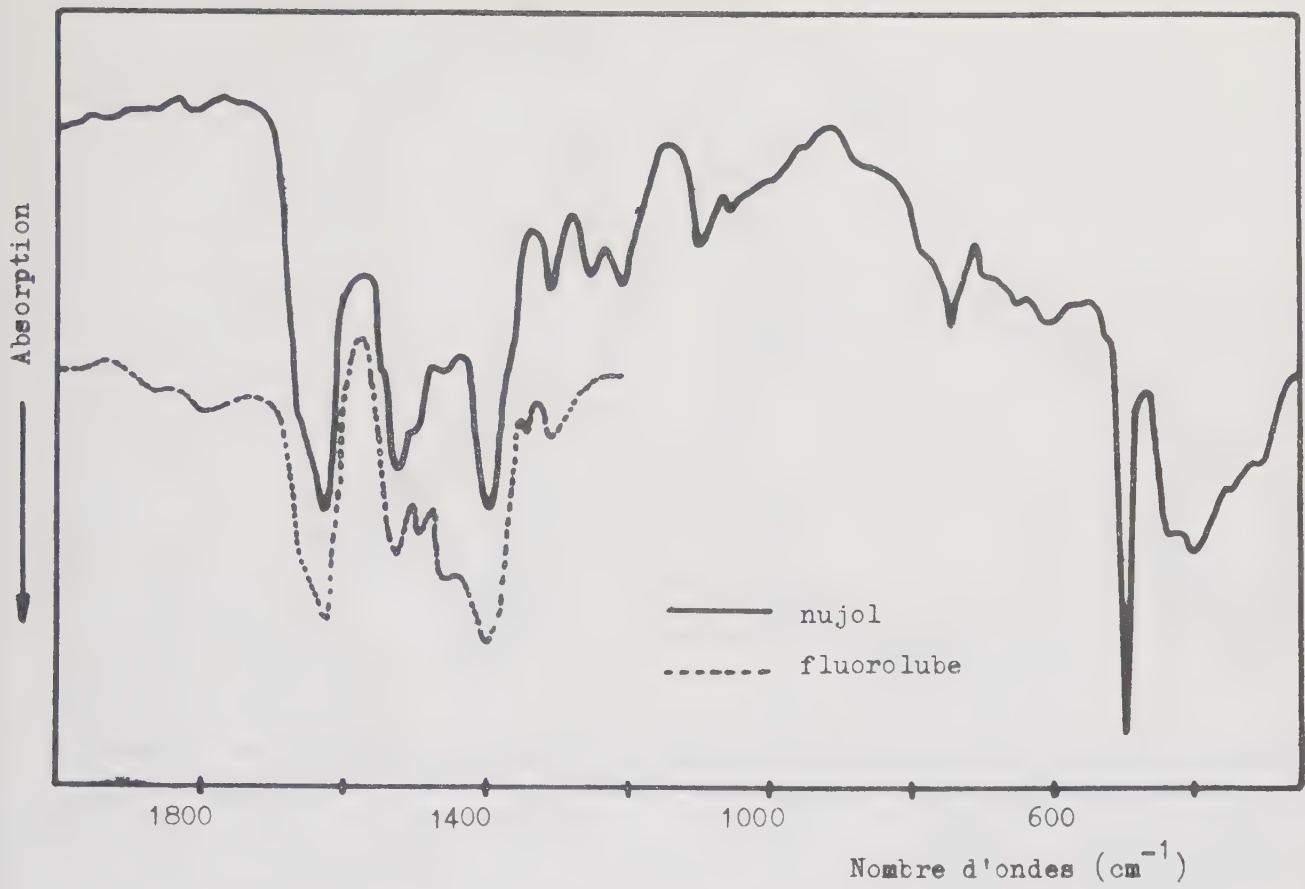


Figure N°5 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monobutyrate de titane.

Etude du trichlorure monoisobutyrate de titane :

Analyse chimique	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	(CH ₃) ₂ CHCOO	Ti	Cl	(CH ₃) ₂ CHCOO
Pour TiCl ₃ (CH ₃) ₂ CHCOO	19,84	44,06	36,09	19,02	45,88	35,80

d _{hkl} (Å)	Intensité	d _{hkl} (Å)	Intensité	d _{hkl} (Å)	Intensité
8,349	F	4,461	f	2,576	M
7,661	FF	3,822	m	2,548	m
6,314	F	3,102	m	2,386	mf
5,852	m	2,977	f	2,291	f
5,379	m	2,852	mf	2,239	f
4,700	m	2,764	mf	2,181	f
				1,980	f

TABEAU N° 5 : Diagramme de poudre du trichlorure monoisobutyrate de titane.

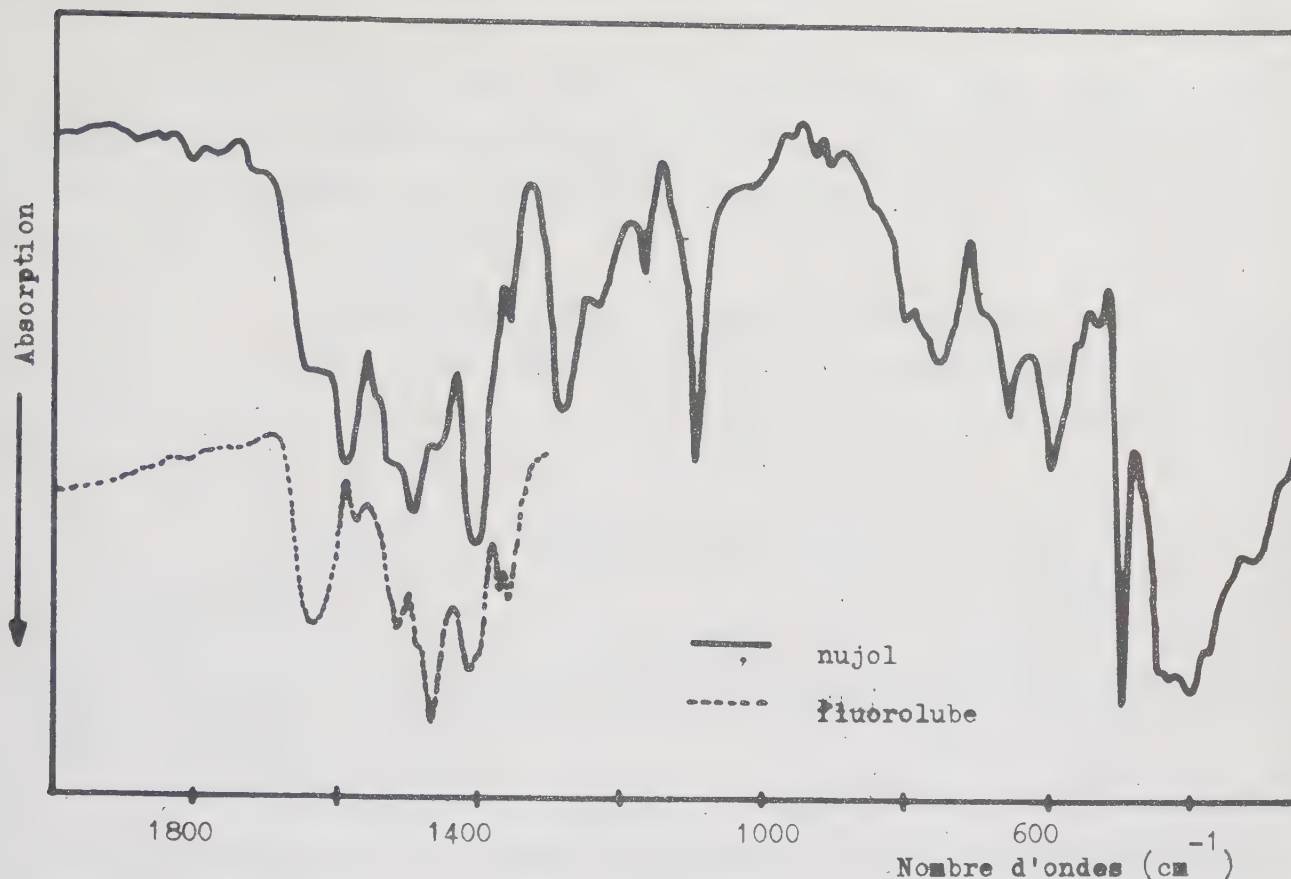


Figure N°6 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monoisobutyrate de titane

Différentes tentatives ont été réalisées afin de préparer les trichlorures monoalcanoates de titane en milieu dilué par un solvant . Nous n'avons jamais obtenu de résultats satisfaisants . Dans le cas de l'acide acétique, l'utilisation d'éther de pétrole permet de recueillir une substance dont la composition est voisine de celle de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ mais de qualité trop médiocre pour que cette méthode puisse être retenue comme mode de préparation.

e/ Acides acétiques chlorés

Pour les trois acides étudiés nous avons opéré en milieu non dilué à basse température (-25°C) avec un large excès de tétrachlorure de titane par rapport à la quantité d'acide (4 moles de TiCl_4 pour une mole d'acide).

1 - Dans le cas de l'acide monochloracétique, un solide a pu être isolé du mélange réactionnel . Son spectre d'absorption infrarouge ainsi que son diagramme de poudre sont en bon accord avec ceux obtenus pour le dichlorure dimonochloacétate de titane . Ce composé sera décrit dans la partie B du chapitre I (page 39).

2 - L'action du tétrachlorure de titane sur les acides dichlor- et trichloracétique dans les proportions indiquées ci-dessus ne conduit pas à la formation de composés solides tant que l'on n'ajoute pas de l'éther de pétrole aux milieux réactionnels.

- solide obtenu avec l'acide dichloracétique :

Son spectre d'absorption infrarouge ainsi que son diagramme de poudre sont en accord avec ceux obtenus pour le dichlorure didichloracétate de titane. Ce composé sera décrit dans la partie B du chapitre I (page 41).

- solide obtenu avec l'acide trichloracétique :

Son analyse chimique et son spectre d'absorption infrarouge correspondent à ceux réalisés sur le composé solide préparé par action de deux moles d'acide trichloracétique sur une mole de tétrachlorure de titane (voir partie B du chapitre I (page 42)).

Il n'a pas été possible de mettre en évidence les dérivés monosubstitués du type TiCl_3RCOO dans les cas des acides acétiques chlorés malgré des proportions de réactifs et des conditions opératoires très variées.

Conclusion :

La réaction d'une mole d'acide organique sur le tétrachlorure de titane permet l'obtention des dérivés monosubstitués TiCl_3RCOO :



Ainsi nous avons pu préparer $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH COO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{C COO}$.

Quelles que soient les conditions opératoires pour un même acide, les différentes préparations nous ont toujours conduits à des produits ayant les mêmes propriétés (même diagramme de poudre et même spectre d'absorption infrarouge).

Avec les acides acétiques chlorés les dérivés monosubstitués n'ont pas pu être mis en évidence.

B/ Mise en évidence de la réaction de deux moles d'acide organique sur une mole de tétrachlorure de titane.

a/ Acide acétique

Préparation du dichlorure diacétate de titane : $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de préparation du dichlorure diacétate de titane. Les proportions des réactifs mis en présence sont de une mole de tétrachlorure de titane pour des quantités d'acide allant de deux moles à un grand excès. Certains auteurs opèrent en milieu non dilué (2) (18) (30) alors que JACINI (17) utilise le benzène comme agent de dilution. Il est aussi possible pour l'obtention de cette substance au niveau industriel de faire réagir les réactifs en phase vapeur (4) (5) (6) (7) (8) (9).

Nous utilisons les proportions de une mole de tétrachlorure de titane pour 2,2 moles d'acide acétique. Différents solvants ont été employés avec succès, tétrachlorure de carbone, benzène ou éther de pétrole. Nous donnons ci-dessous un exemple de synthèse réalisée dans du tétrachlorure de carbone.

A température ordinaire, l'acide acétique est introduit en premier dans le solvant. Une agitation du milieu réactionnel est obtenue grâce à un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Dès l'introduction du tétrachlorure de titane, la solution se colore en jaune et il se forme une couche huileuse jaune orangé. Il y a dégagement de chlorure d'hydrogène et élévation de la température du mélange. Un solide jaune se forme rapidement aux dépens de la masse visqueuse.

Le rendement de la réaction peut être augmenté si l'on facilite le départ du chlorure d'hydrogène : on peut chauffer légèrement ou créer une légère dépression au dessus de la surface libre. On fait passer le milieu réactionnel dans l'appareil de la figure 1 afin de procéder à la purification du solide formé par lavage au tétrachlorure de carbone. Plusieurs opérations sont nécessaires avant d'obtenir finalement un liquide de lavage incolore. On procède ensuite à un séchage sous vide pendant quelques heures.

Les analyses chimiques, les études spectrales infrarouges ainsi que les diagrammes de poudre réalisés sur les préparations de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ont toujours été identiques.

Analyse chimique :

	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	CH ₃ COO	Ti	Cl	CH ₃ COO
Pour TiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂	20,22	29,91	49,85	20,03	29,99	49,12

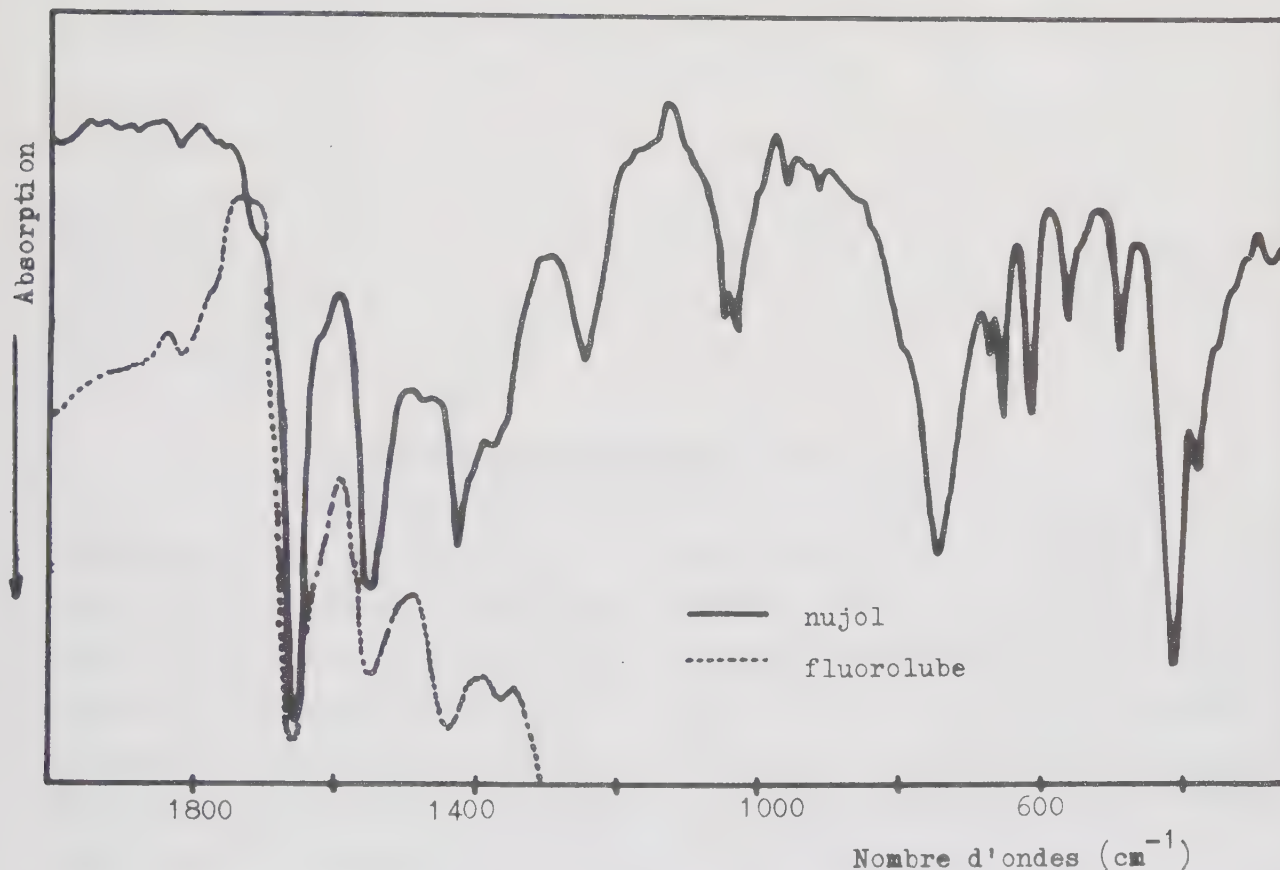


Figure N°7 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure diacétate de titane

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,331	M	3,770	FF	2,463	m
7,201	F	3,597	M	2,394	m
6,644	FF	3,382	M	2,106	m
6,321	F	3,265	f	2,017	m
6,001	F	3,133	f	1,913	m
5,415	m	2,993	f	1,844	m
4,924	m	2,905	M	1,762	m
4,668	m	2,806	m	1,542	m
		2,652	M		

TABLEAU N° 6 : Diagramme de poudre du dichlorure diacétate de titane

b/ acide propionique

Préparation du dichlorure dipropionate de titane : $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$.

SCHWARTZ et ses Coll. (30) KUMAMOTO (31) et JACINI (17) obtiennent le dichlorure dipropionate de titane, en milieu non dilué, en faisant agir 2,2 moles d'acide propionique par mole de tétrachlorure de titane. Si dans le cas du dichlorure diacétate tous les produits obtenus présentent les mêmes propriétés (mêmes résultats analytiques, diagrammes de poudre et spectres d'absorption infrarouge), il n'en est pas de même pour le dichlorure dipropionate de titane. En utilisant des proportions de réactifs constantes (une mole TiCl_4 pour deux moles $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$), les substances isolées lors des divers essais possèdent des propriétés différentes suivant les conditions opératoires (en particulier spectres d'absorption infrarouge différents). Ce phénomène n'a pas été signalé par les auteurs cités ci-dessus.

1/ Premier type de produit isolé

Parmi les solvants qui ont été utilisés, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le tétrachlorure de carbone. L'acide propionique est introduit en premier dans ce solvant refroidi à 0°C . Une bonne agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant l'addition du tétrachlorure de titane. La solution se colore en jaune et il y a immédiatement dégagement de chlorure d'hydrogène. Au bout d'une quinzaine d'heures, un précipité jaune commence à apparaître. La quantité augmente lentement avec le temps mais le rendement de la réaction reste très faible.

La substance solide formée est filtrée dans l'appareil de la figure I, lavée au tétrachlorure de carbone et séchée sous vide.

L'étude de ce composé donne les résultats suivants :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	Ti	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
Pour $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	18,07	26,75	55,16	17,56	26,13	53,73

2/ Deuxième type de produit isolé

Le filtrat récupéré dans l'expérience précédente est encore fortement coloré en jaune, ce qui laisse supposer que la réaction est loin d'être totale. Il est possible d'obtenir une nouvelle précipitation dans cette solution en réalisant un léger vide au dessus du mélange réactionnel afin de faciliter le départ du chlorure d'hydrogène.

On obtient dans ces conditions une quantité importante de produit solide. On le filtre, le lave et le sèche sous vide comme précédemment.

Son étude donne :

	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	C_2H_5COO	Ti	Cl	C_2H_5COO
<u>Analyse chimique</u>						
Pour $TiCl_2(C_2H_5COO)_2$	18,07	26,75	55,16	17,87	26,61	54,56

Les analyses chimiques indiquent que dans les deux cas 1 et 2 il y a eu formation de dichlorure dipropionate de titane.

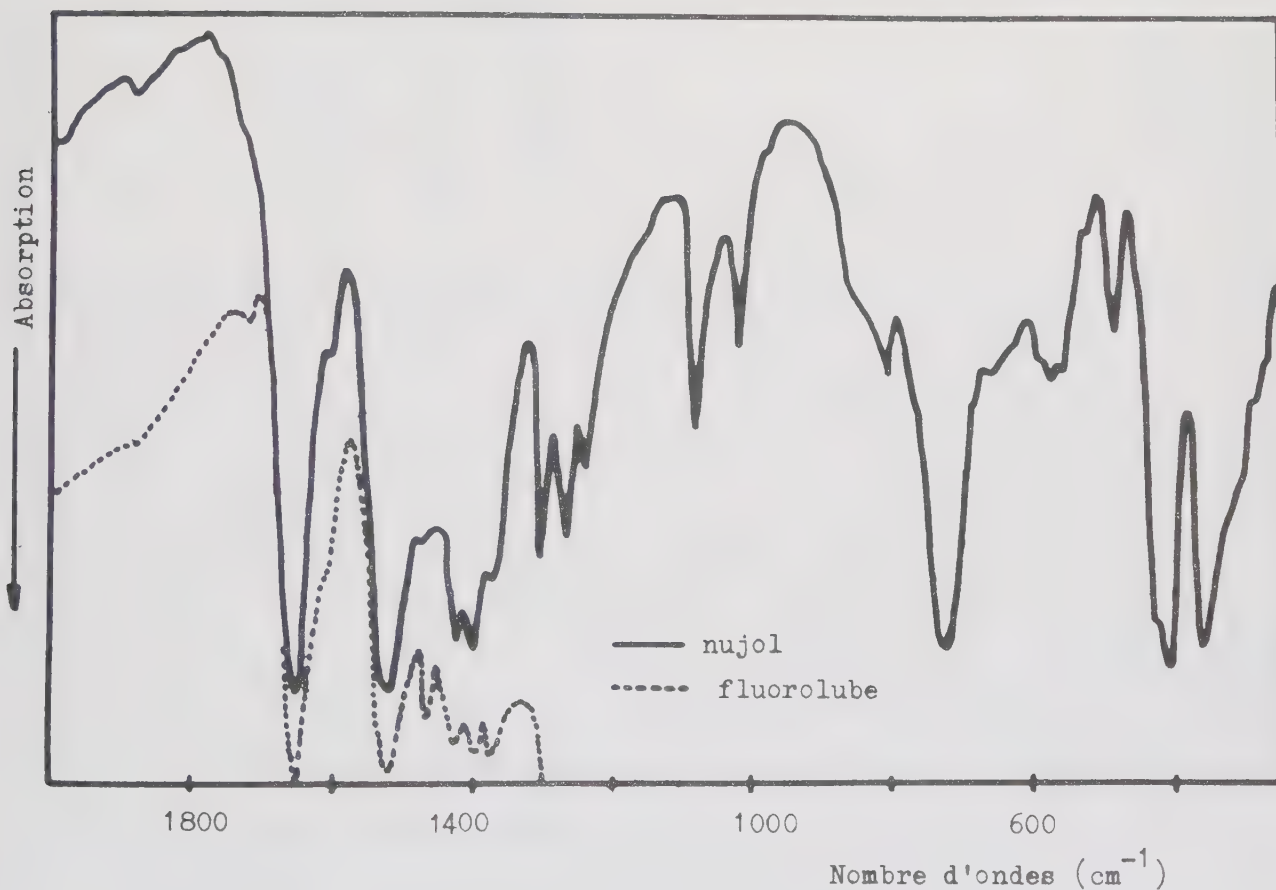


Figure N°8 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipropionate de titane obtenu en 1/

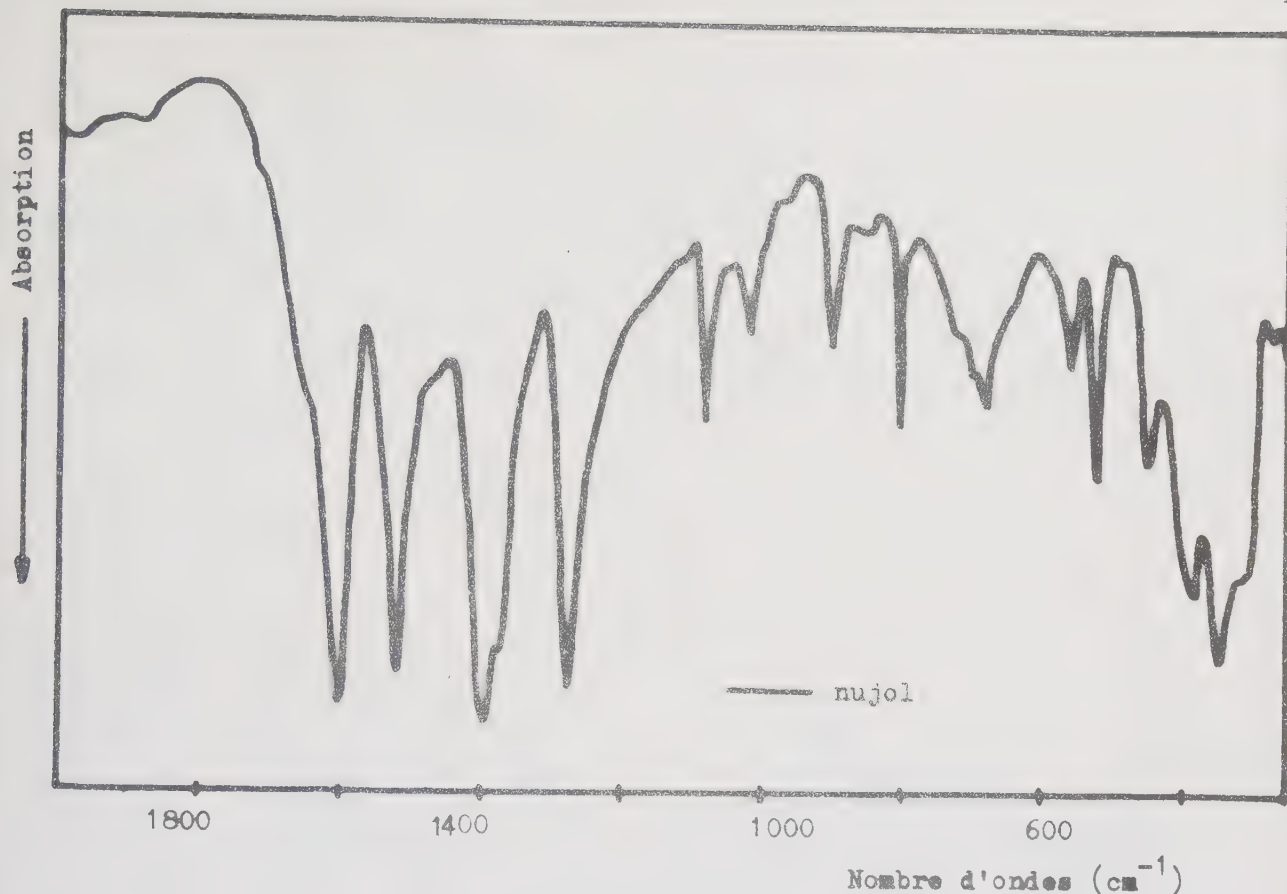


Figure N°9 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipropionate de titane obtenu en 2/

Les spectres d'absorption infrarouge des figures (8) (9) sont si différents que nous sommes amenés à envisager deux formes possibles pour le dichlorure dipropionate de titane. Nous appellerons forme α le produit obtenu en 1/ et forme β celui obtenu en 2/. Par contre, nous constatons que les diagrammes de poudre des deux formes (tableau N°7) sont très peu différents.

3/ Produit obtenu en milieu non dilué.

A température ordinaire, on introduit l'acide propionique dans le tétrachlorure de titane. Immédiatement, il y a dégagement de chlorure d'hydrogène et le liquide réactionnel devient jaune visqueux. Après quelques heures, il se forme un solide jaune. La réaction est terminée au bout de deux jours (il n'y a plus de dégagement de chlorure d'hydrogène). On procède alors au lavage du solide formé par du tétrachlorure de carbone (appareil figure I).

Le nombre des lavages doit être important avant d'obtenir un liquide incolore. Le séchage a lieu sous vide. On recueille finalement de faibles quantités de produit.

Etude de la substance obtenue :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	C_2H_5COO	Ti	Cl	C_2H_5COO
Pour $TiCl_2(C_2H_5COO)_2$	18,07	26,75	55,16	17,98	26,33	54,82

Le solide isolé est donc bien le dichlorure dipropionate de titane.

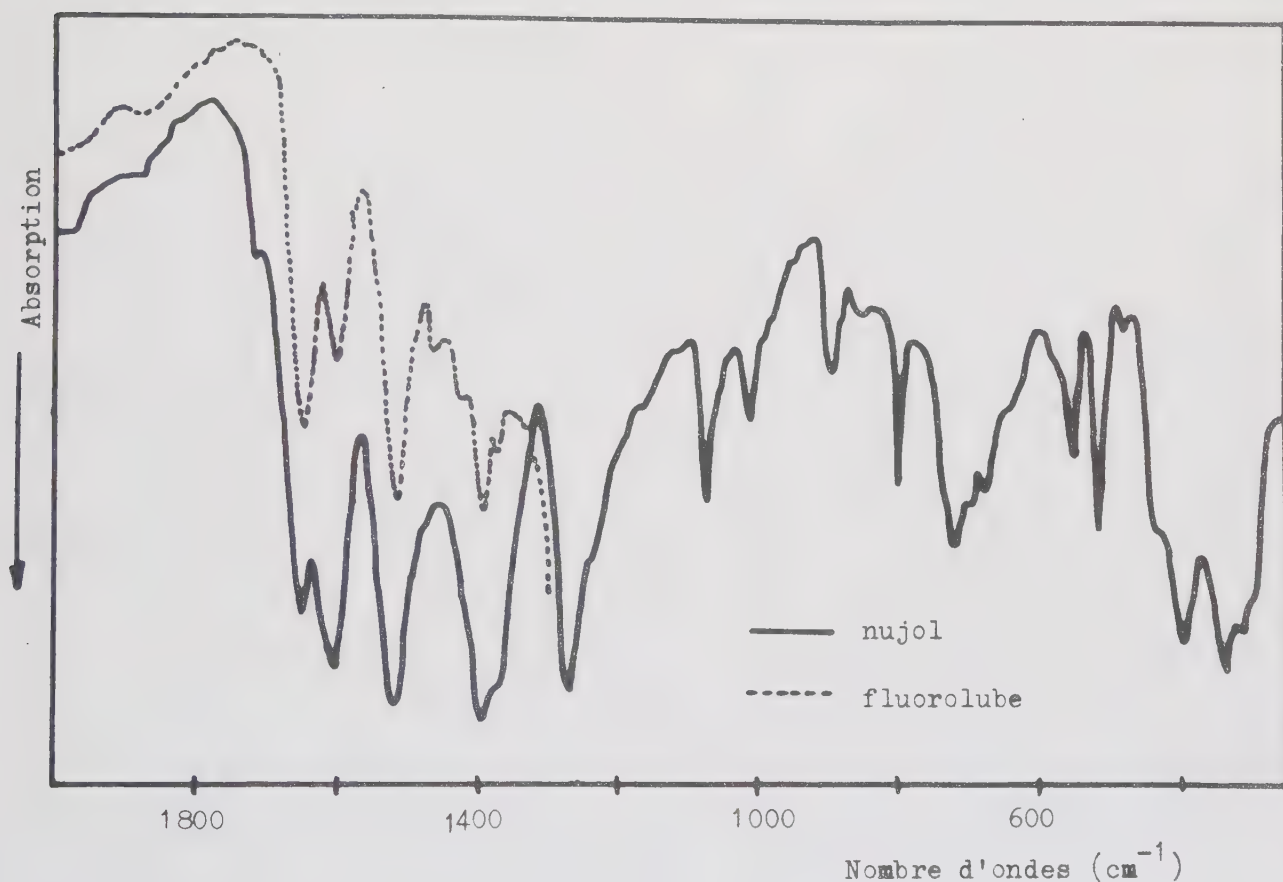


Figure N°10: Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipropionate obtenu en milieu non dilué.

Il est facile de constater que le spectre de la figure (10) résulte de la superposition des spectres des figures (8) et (9). Le dichlorure dipropionate de titane obtenu en milieu non dilué est donc un mélange des deux formes α et β .

Dans les trois cas cités ci-dessus, les diagrammes de poudre ont été réalisés (tableau (7)).

$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ variété α		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ variété β		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ mélange $\alpha + \beta$	
d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
8,229*	FF	9,241	F	9,251	F
7,452	f	8,268*	m	8,229	F
7,073*	F	7,612	M	7,548	f
6,637*	F	7,078*	m	7,075	M
5,890	f	6,644*	M	6,652	F
5,549	m	5,102	F	5,886	F
5,235	mf	4,587	f	5,556	f
4,739	mf	4,183*	f	5,104	M
4,164*	m	4,015*	F	4,716	f
4,027*	M	3,714*	m	4,172	m
3,710*	F	3,473	M	4,024	F
3,543	m	3,222	f	3,708	F
3,332	m	3,087	f	3,536	m
2,907*	M	2,910*	f	3,320	m
2,751*	f	2,757*	f	2,909	m
2,622*	f	2,646*	f	2,753	m
2,559*	f	2,545*	f	2,621	f
2,500	f	2,219*	m	2,558	f
2,406	f	2,106*	f	2,501	f
2,218*	f	2,006*	f	2,401	f
2,168	f	1,959	f	2,218	f
2,105*	f			2,105	f
2,062*	f			2,063	f
1,855	f			2,015	f
				1,856	f

TABLEAU N°7 : Diagrammes de poudre réalisés dans l'étude du dichlorure dipropionate de titane.

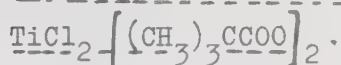
L'étude du tableau N° 7 amène plusieurs conclusions :

1/ Les distances interréticulaires obtenues pour les formes α et β sont souvent comparables. Ce résultat est surprenant car les spectres d'absorption infrarouge des deux formes sont différents. Certaines mesures sont affectées d'un * : elles correspondent à des d_{hkl} identiques ou très voisines.

2/ Dans le diagramme de poudre du dichlorure dipropionate préparé en milieu non dilué, on retrouve les distances interréticulaires des deux formes α et β , ce qui confirme la présence d'un mélange. L'étude spectrale infrarouge conduisait à la même conclusion.

c/ Acide pivalique

Préparation du dichlorure dipivalate de titane



La substance n'a pas encore été décrite dans la littérature. Nous la préparons en milieu dilué par l'éther de pétrole (très bon solvant de l'acide pivalique) et en mettant en réaction une mole de tétrachlorure de titane pour deux moles d'acide pivalique. La synthèse est réalisée directement dans l'appareil de la figure I. Le milieu réactionnel est maintenu au-dessus de la plaque en verre fritté grâce à l'arrivée d'un courant d'azote sec à la base du dispositif. Le liquide se colore en jaune et le chlorure d'hydrogène se dégage facilement, entraîné par le courant gazeux qui, d'autre part, assure une bonne agitation. Après environ 40 minutes, il se forme un précipité en faible quantité au départ, puis un peu plus important après 2 heures. On filtre alors que la réaction n'est pas totale (le dégagement de chlorure d'hydrogène persiste). On lave à l'éther de pétrole et on sèche sous vide pendant quelques heures. On obtient le dichlorure dipivalate de titane mais toujours en faible quantité.

Etude de ce produit :

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$
Pour $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$	14,92	22,08	62,99	14,90	22,09	62,31

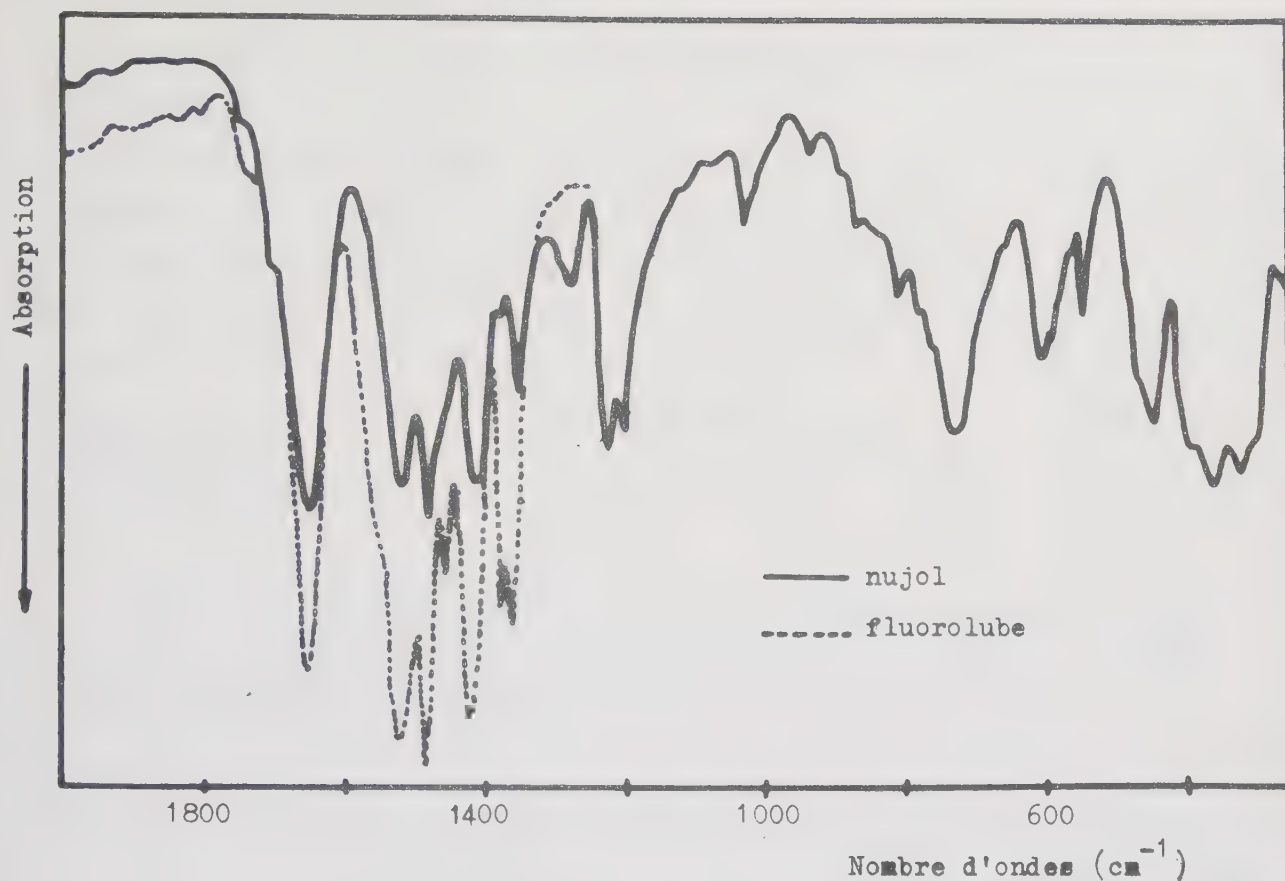


Figure N°10 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipivalate de titane.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
12,143	F	5,707	f	3,508	f
10,671	m	5,517	M	3,091	f
8,858	F	4,933	F	2,976	f
8,203	F	4,420	M	2,829	f
7,803	FF	4,117	m	2,749	f
6,732	m	4,000	m	2,209	f
6,435	m	3,875	m	2,065	f
				2,002	f

TABLEAU N°8 : Diagramme de poudre du dichlorure dipivalate de titane.

Au cours de la préparation précédente, si l'on poursuit l'expérience afin de rendre la réaction plus complète et d'obtenir une plus grande quantité de dichlorure dipivalate de titane, on assiste à la dissolution du précipité initialement formé. Le passage de l'azote dans le liquide est maintenu pendant plusieurs heures sans provoquer la formation d'une nouvelle substance solide. La concentration sous vide amène à la formation d'un produit solide qui est lavé une fois à l'éther de pétrole (solubilité dans ce solvant non négligeable) puis séchée sous vide pendant quelques heures.

<u>Analyse chimique</u>	<u>% calculés</u>			<u>% trouvés</u>		
	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$
Pour $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$	14,92	22,08	62,99	17,97	20,14	54,42

Ces résultats prouvent que la substance préparée dans ces conditions n'est pas $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$. Il faut noter que les éléments dosés ne représentent que 92,5 % du total.

d/ Acide monochloracétique :

Préparation du dichlorure di-monochloracétate de titane
 $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$.

L'opération est réalisée à température ordinaire en milieu dilué par du benzène, très bon solvant de l'acide CH_2ClCOOH . Les proportions des réactifs sont d'une mole de TiCl_4 pour légèrement plus de deux moles d'acide monochloracétique. Dès l'introduction du tétrachlorure de titane dans la solution de CH_2ClCOOH dans le benzène, il apparaît une coloration jaune et il y a dégagement de chlorure d'hydrogène. Nous maintenons une bonne agitation du milieu réactionnel. Il se forme après environ 30 minutes un précipité jaune en quantité importante. Il est possible de rendre la réaction encore plus complète, en facilitant l'élimination de HCl du milieu réactionnel par dépression dans l'appareil. Comme pour la préparation de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ on obtient un rendement correct si on laisse la réaction évoluer pendant 24 heures. Le solide jaune formé est filtré dans l'appareil figure I, lavé au benzène jusqu'à obtention d'un liquide de lavage incolore, puis séché sous vide pendant quelques heures. Comme pour $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ la synthèse du dichlorure di-monochloracétate ne pose pas de difficultés. Les différents essais réalisés nous ont toujours donné des résultats comparables quant à l'analyse chimique, l'étude spectrale infrarouge et le diagramme de poudre. Nous n'avons pas rencontré avec l'acide monochloracétique les difficultés signalées précédemment avec l'acide propionique et pivalique.

Analyse chimique :

% calculés

% trouvés

	Ti	Cl _{miné}	CH ₂ ClCOO	Ti	Cl _{miné}	CH ₂ ClCOO
Pour $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	15,66	23,18	61,15	15,93	22,63	61,27

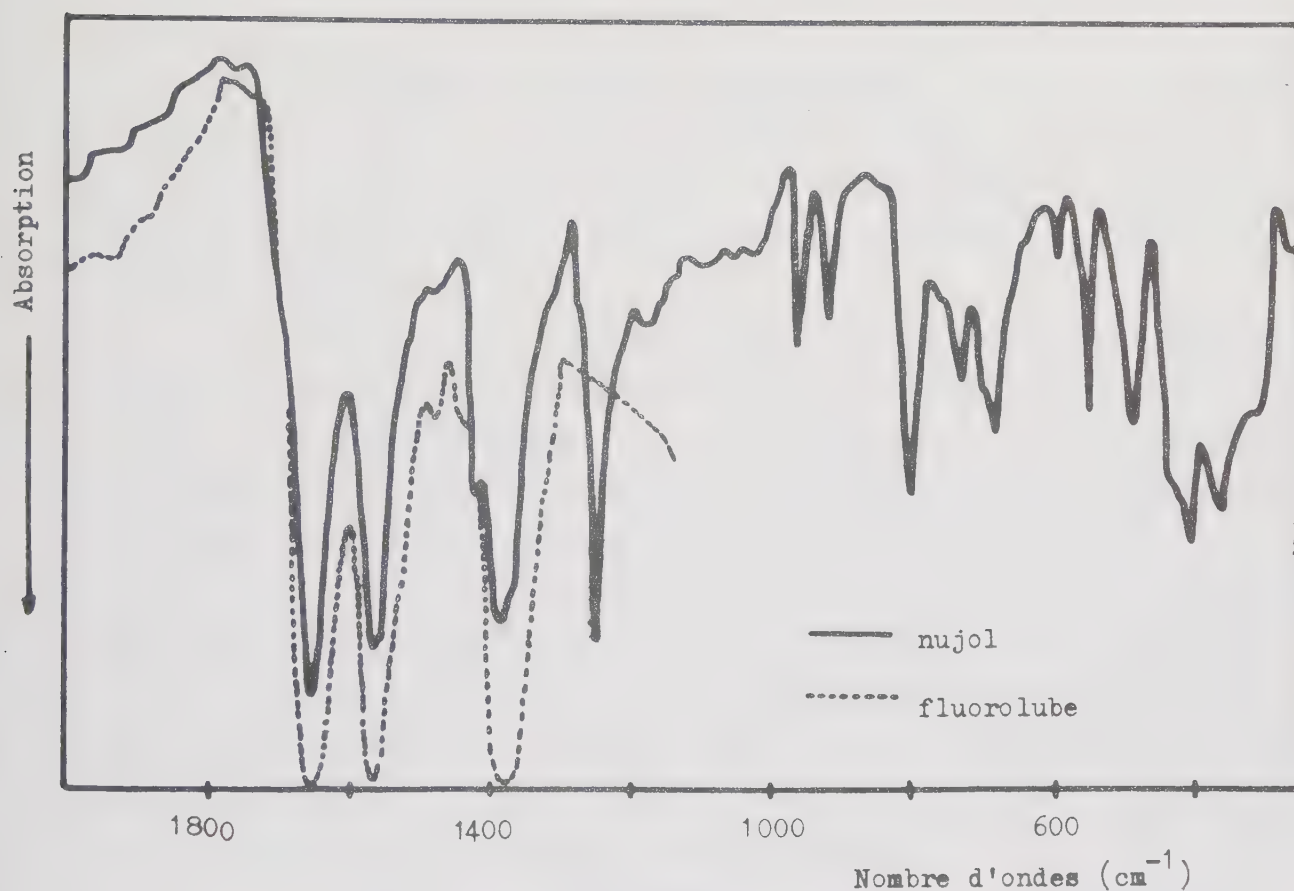


Figure N°12: Etude spectrale infrarouge du dichlorure di-monochloracétate de titane

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,212	FF	3,266	M	2,047	f
7,612	F	3,170	f	1,943	f
5,959	mf	3,067	M	1,890	f
5,476	mf	2,757	MF	1,817	f
4,978	MF	2,470	mf	1,723	f
4,603	f	2,348	f	1,661	tf
4,419	F	2,292	f	1,611	f
3,885	F	2,217	m	1,580	f
3,532	F	2,125	f		
3,376	f	2,081	f		

TABLEAU N° 9 : Diagramme de poudre du dichlorure di-monochloracétique de titane

e/ Acide dichloracétique :

Préparation du dichlorure di-dichloracétate de titane



Différentes tentatives nous ont amené à travailler à température ordinaire et en milieu dilué en utilisant comme solvant le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole donnant des résultats nettement moins bons. Les proportions des réactifs sont toujours de une mole de tétrachlorure de titane pour deux moles d'acide.

En réalisant une bonne agitation de la solution d'acide dichloracétique dans le tétrachlorure de carbone, on introduit le tétrachlorure de titane. Le milieu réactionnel se colore en jaune et le chlorure d'hydrogène se dégage aussitôt. Un précipité jaune peu abondant apparaît après environ une heure. On laisse la réaction évoluer pendant un jour avant de filtrer. Pendant cette opération, on assiste à un dégagement de chlorure d'hydrogène important ce qui permet une meilleure précipitation du solide jaune. Malgré ceci, le rendement de la synthèse est faible comparativement à celui enregistré précédemment pour le dichlorure di-monochloracétate de titane. Les lavages sont effectués à CCl_4 jusqu'à obtention d'un liquide incolore. Le séchage a lieu sous vide pendant quelques heures.

<u>Analyse chimique</u>	<u>% calculés</u>			<u>% trouvés</u>		
	Ti	Cl _{miné}	CHCl_2COO	Ti	Cl _{miné}	CHCl_2COO
Pour $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$	12,78	18,92	68,28	12,84	18,93	69,04

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
8,732	F	4,201	f	2,549	m
8,036	M	3,893	m	2,458	m
7,309	M	3,712	F	2,373	m
6,620	f	,319	m large	2,126	f
5,860	f	3,056	f	1,853	f
4,670	m	2,720	f	1,576	f
4,491	m	2,614	F		

TABEAU N° 10 : Diagramme de poudre du dichlorure di-dichloracétate de titane.

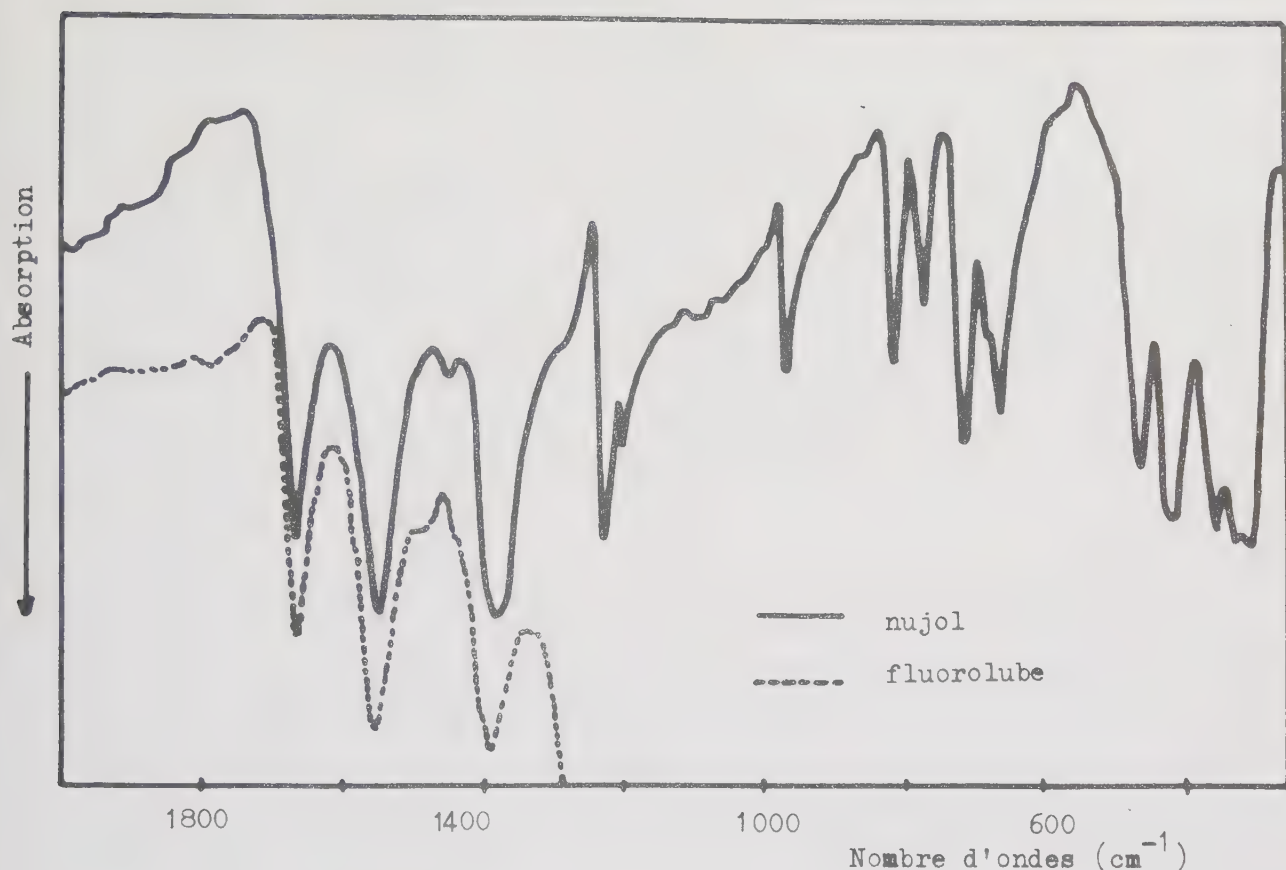


Figure N°13: Etude spectrale infrarouge du dichlorure di-dichloracétate de titane.

f/ Acide trichloracétique

L'action de l'acide trichloracétique sur le tétrachlorure de titane a été étudiée en milieu dilué par un solvant (tétrachlorure de carbone ou éther de pétrole), à température ordinaire, avec des proportions de une mole de TiCl_4 pour deux moles de CCl_3COOH . Dès l'addition du tétrachlorure de titane à la solution d'acide trichloracétique dans le solvant, il y a apparition d'une coloration jaune et élimination de chlorure d'hydrogène. Un précipité jaune se forme après quelques jours, d'abord sur les parois du récipient, puis à l'intérieur du mélange réactionnel en favorisant l'élimination du chlorure d'hydrogène par dépression au dessus de la surface libre. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec le solvant utilisé et séché quelques heures sous vide. Les résultats des analyses chimiques des différentes synthèses ne sont pas constants (voir ci-dessous) et ne correspondent pas au dichlorure di-trichloracétate de titane espéré. Le défaut en chlorures minéraux et l'excès en groupement CCl_3COO laisse prévoir une réaction ne conduisant pas au terme disubstitué.

Solvant	% Ti	% Cl _{miné}	% CCl ₃ COO
CCl ₄	9,36	7,26	71,23
CCl ₄	10,92	8,12	80,81
CCl ₄	10,56	8,30	81,19
Ether de pétrole	9,95	11	85,33
Ether de pétrole	12,76	10,75	76,66

Analyses chimiques des substances isolées au cours de l'action de l'acide trichloracétique sur le tétrachlorure de titane.

Pour le composé $\text{TiCl}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ on trouverait :

$$\% \text{ Ti} = 10,70$$

$$\% \text{ Cl}_{\text{miné}} = 15,98$$

$$\% \text{ CCl}_3\text{COO} = 73,21$$

Malgré ces résultats d'analyses différents, les composés obtenus présentent les mêmes spectres d'absorption infrarouge (figure 14).

Les diagrammes de poudre ne comportent que quelques raies. On en déduit que ces substances sont très mal cristallisées.

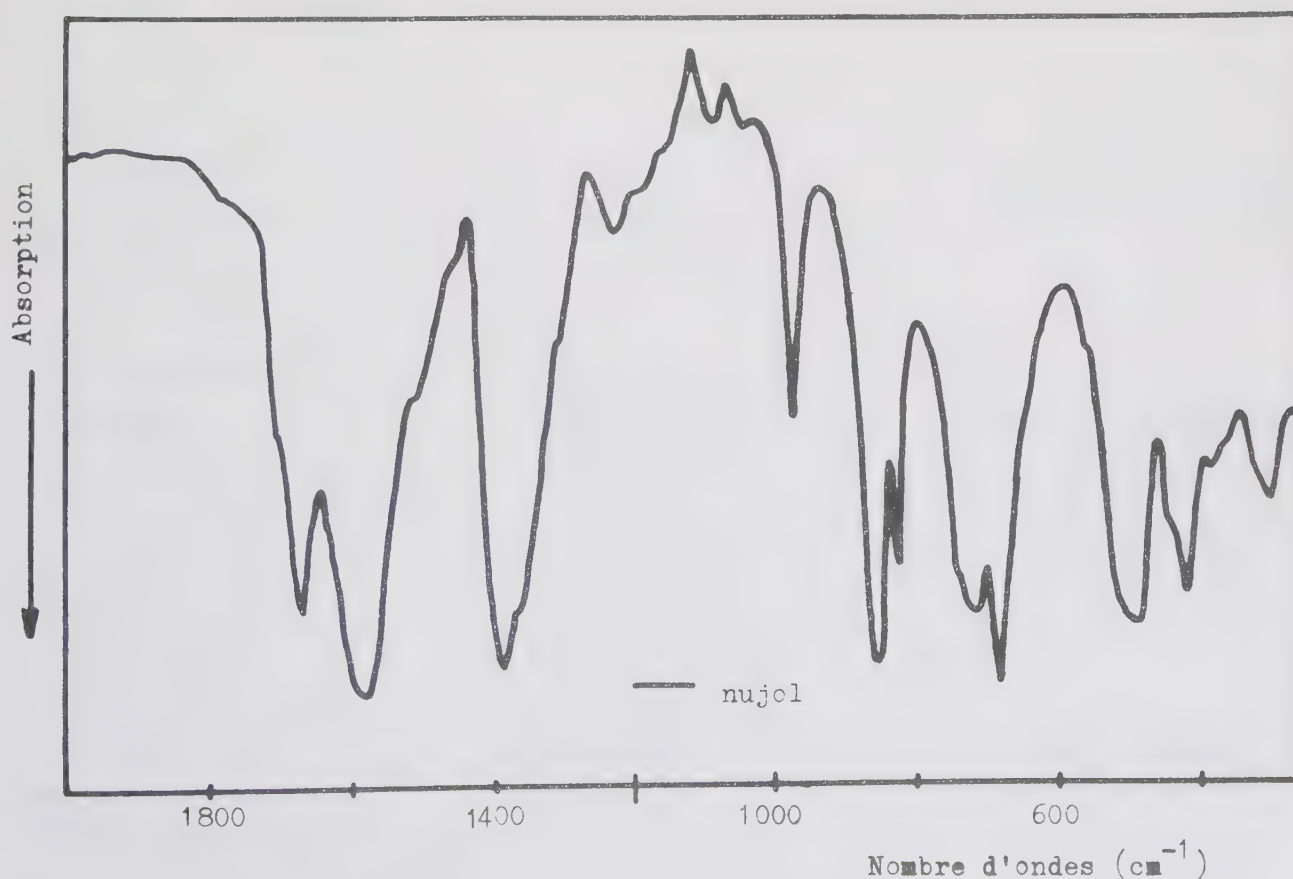


Figure N°14: Etude spectrale infrarouge du solide obtenu par action de TiCl_4 sur l'acide trichloracétique.

L'action du tétrachlorure de titane sur l'acide trichloracétique n'ayant pas permis de préparer $\text{TiCl}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ en milieu dilué, nous avons tenté de réaliser cette synthèse en milieu non dilué. Dans ces conditions, l'action de l'acide trichloracétique sur TiCl_4 se traduit par la formation de chlorure d'hydrogène et l'obtention d'un liquide jaune. Le phénomène est endothermique, ce qui est surprenant car l'action de TiCl_4 sur les acides cités jusqu'à présent se traduit toujours par un échauffement du mélange réactionnel. Il faut attendre environ un mois avant d'observer la formation d'un solide jaune. Après lavage à l'éther de pétrole et séchage sous vide, cette substance a donné à l'analyse chimique des résultats comparables à ceux indiqués précédemment.

$$\% \text{Cl}_{\text{miné}} = 9,9 \qquad \% \text{Ti} = 11,2 \qquad \% \text{CCl}_3\text{COO} = 7,9$$

L'étude spectrale infrarouge et le diagramme de poudre confirment que la substance est identique aux produits obtenus par action des réactifs en milieu dilué.

g/ Acides butyrique et isobutyrique

Les différentes tentatives de synthèse du dichlorure dibutyrate et du dichlorure di-isobutyrate de titane ont toujours échoué. Nous avons fait varier les conditions opératoires (température, réactifs purs ou milieu dilué) en utilisant des proportions de une mole de tétrachlorure de titane pour deux moles d'acide. Dans tous les cas on observe un dégagement de chlorure d'hydrogène mais aucun composé solide ne peut être isolé. L'étude spectrale des milieux réactionnels obtenus lors des essais de synthèse en milieu dilué permet de conclure à la disparition de l'acide introduit au départ. Les résultats expérimentaux indiquent qu'il y a bien eu réaction de substitution.

En conclusion, par action du tétrachlorure de titane sur quelques acides organiques, nous avons pu isoler les produits suivants :

<u>Acides</u>	<u>dérivés monosubstitués</u> <u>TiCl_3RCOO</u>	<u>dérivés disubstitués</u> <u>$\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$</u>
CH_3COOH	$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}^*$	$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2^*$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2^*$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$	
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	$\text{TiCl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}\}_2$
CH_2ClCOOH		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$
CHCl_2COOH		$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$

* Composés dont les préparations sont signalées dans la littérature.

CHAPITRE II - ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LE TETRACHLORURE D'ETAIN.

PREPARATION DES DICHLORURES DIALCANOATES D'ETAIN : $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$

Nous avons signalé dans la partie bibliographique que le tétrachlorure d'étain forme des composés d'addition avec les acides organiques. De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dérivés de substitution mais par action directe du tétrachlorure d'étain sur les acides organiques nous n'avons pu obtenir que les dérivés disubstitués : $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$.

1/ Acide acétique :

Préparation du dichlorure diacétate d'étain. $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

FICHTER et REICHARD en 1924 (2) préparent ce composé en utilisant des proportions de réactif de une mole de SnCl_4 pour 4 moles d'acide acétique. La concentration sous vide du mélange provoque la formation d'une poudre blanche dont l'analyse correspond au composé $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Cette substance qui fond sans se décomposer est insoluble dans les solvants usuels.

Nous avons repris cette étude en faisant varier les proportions des réactifs de départ. Nous n'avons pu préparer que le dérivé disubstitué $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

L'appareil utilisé est schématisé figure 15. Il comprend un tube T qui recevra les réactifs. Sur ce tube T s'adapte une colonne de Vigreux. L'appareillage se poursuit par une colonne desséchante à anhydride phosphorique, puis par un dispositif permettant de réaliser une pression déterminée dans l'ensemble du système. La jacquette thermostatique permet de maintenir le mélange réactionnel à température constante pendant l'expérience (température d'ébullition du liquide de chauffage).

L'acide acétique est introduit en premier dans le tube T, puis on ajoute le tétrachlorure d'étain. Le mélange se sépare en 2 couches, mais à 80°C, il y a homogénéisation et obtention d'une seule phase. Nous avons utilisé comme liquide de chauffage de la jacquette le benzène, ce qui permettra de maintenir l'appareil à 78°C pendant la manipulation. Après avoir porté le mélange acide acétique, tétrachlorure d'étain à cette température nous diminuons progressivement la pression dans le tube T.

La pression doit être abaissée très lentement de manière à éviter la distillation du tétrachlorure d'étain avant qu'il n'ait réagi.

Au cours de l'opération, un solide blanc apparaît sur la paroi interne du tube, puis se développe dans toute la phase liquide. La concentration sous vide se poursuit jusqu'à disparition totale du liquide. Ce solide blanc est repris par du tétrachlorure de carbone, filtré dans l'appareil de la

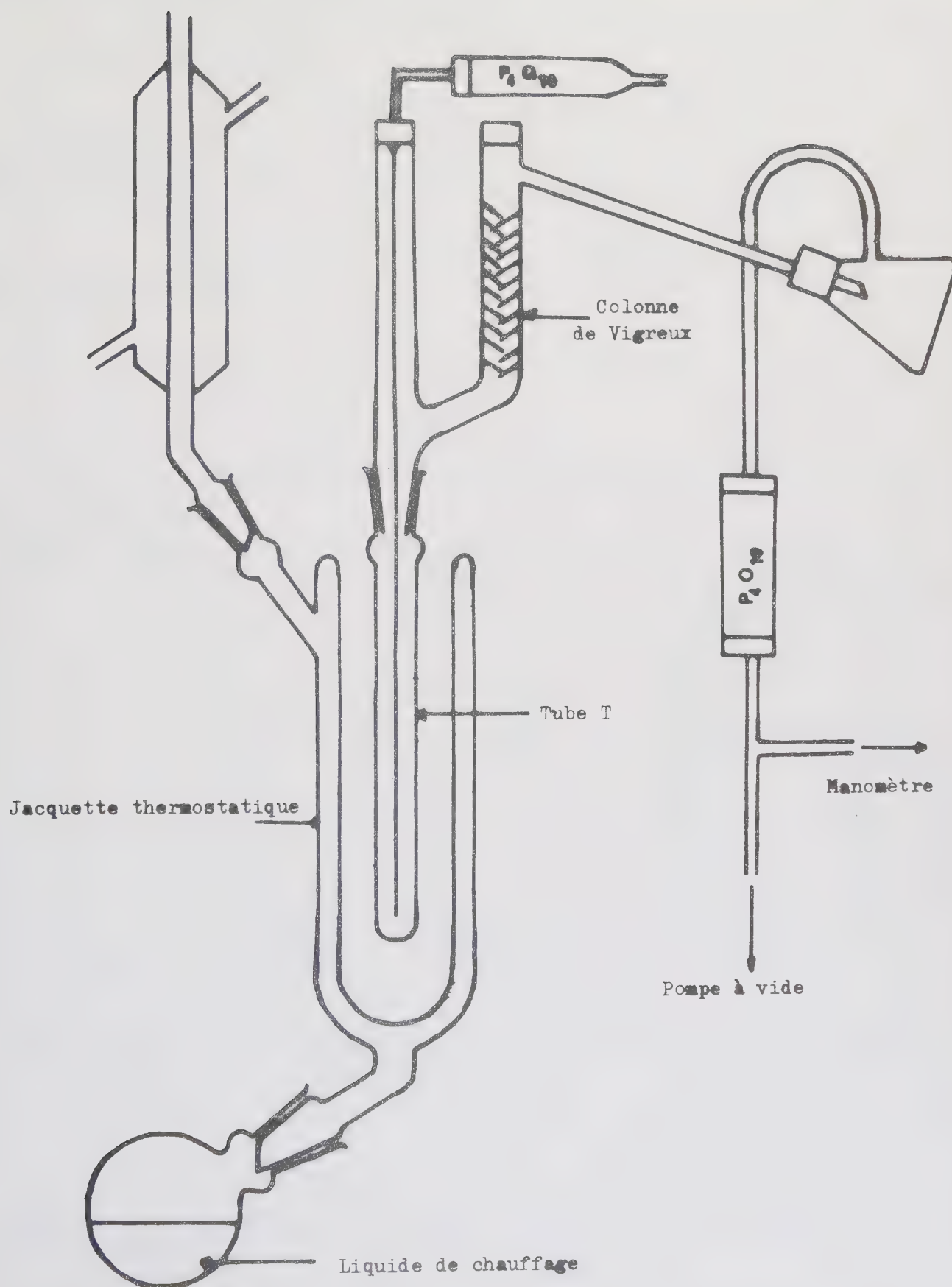


Figure N° 15.

figure I et séché sous vide pendant quelques heures.

La substance ainsi obtenue, soumise à l'analyse chimique, correspond à la formule $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

	% calculés			% trouvés		
Analyse chimique	Sn	Cl	CH_3COO	Sn	Cl	CH_3COO
Pour $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	38,59	23,05	38,38	38,45	23,10	38,84

L'étude spectrale infrarouge et le diagramme de poudre donnent les résultats suivants :

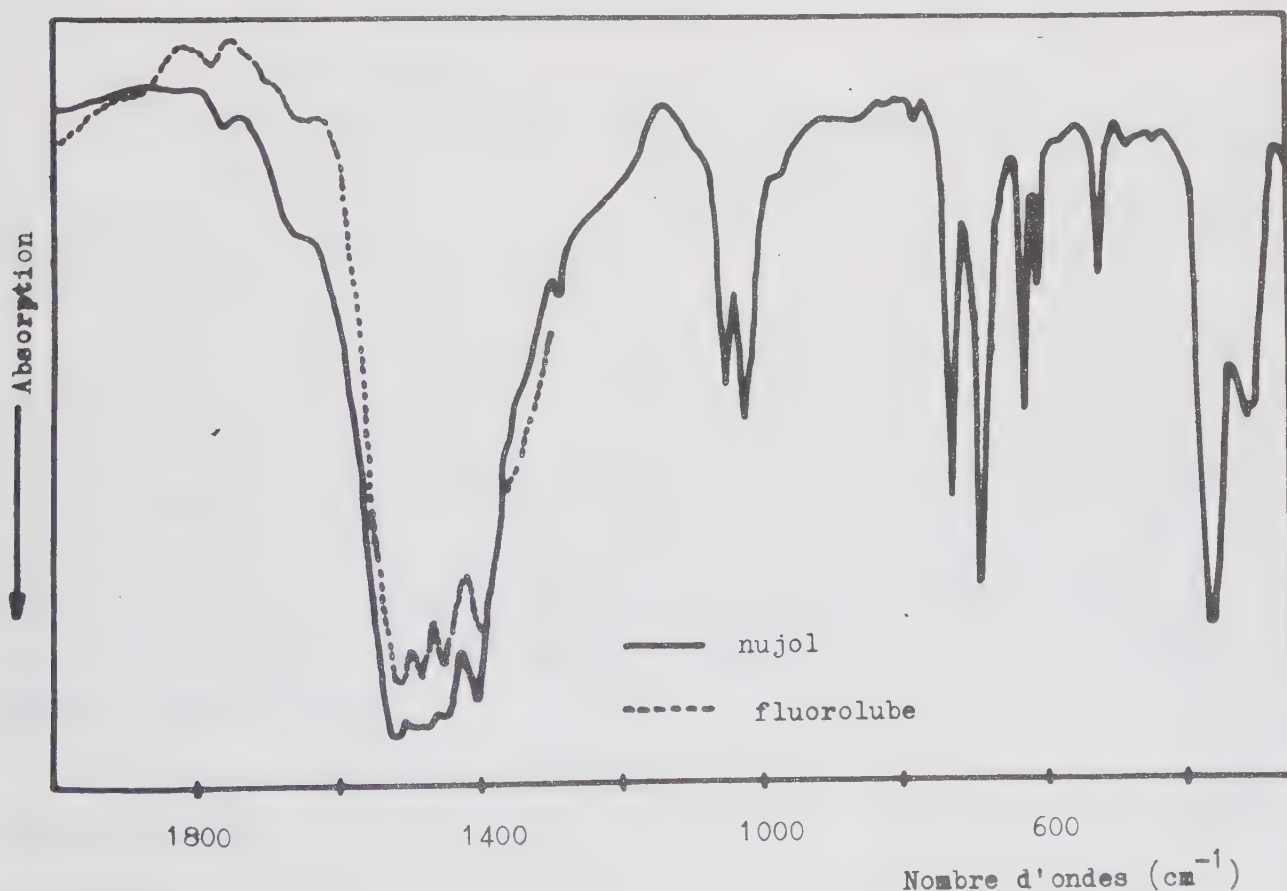


Figure N°16: Etude spectrale infrarouge du dichlorure diacétate d'étain.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
6,487	FF	3,891	F	2,243	f
6,067	FF	3,634	M	2,186	f
5,698	f	3,453	m	1,823	f
5,454	f	3,164	m	1,755	f
5,089	m	3,074	m	1,685	f
4,732	f	2,966	f	1,642	f
4,296	M	2,607	m		
3,995	M	2,336	F		

TABLEAU N° 11 : Diagramme de poudre du dichlorure diacétate d'étain

2/ Acide propionique

Préparation du dichlorure dipropionate d'étain- $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$

Nous procédons de la même manière que dans le cas de l'acide acétique en utilisant l'appareil de la figure 15 et le benzène comme liquide de chauffage dans la jacquette thermostatique.

Nous avons réalisé plusieurs synthèses en faisant varier les proportions des réactifs et nous avons toujours obtenu la même substance $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$. Le mélange réactionnel de tétrachlorure d'étain et d'acide propionique est maintenu à 80°C pendant toute la durée de la préparation. La pression dans l'appareil est abaissée progressivement jusqu'à formation d'un solide blanc dans le tube à réaction. On continue l'expérience jusqu'à ce que ce solide apparaisse bien sec. On le lave ensuite au tétrachlorure de carbone avant de le sécher sous vide pendant quelques heures

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Sn	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	Sn	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
Pour $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	35,37	21,12	43,58	35,81	20,93	43,74

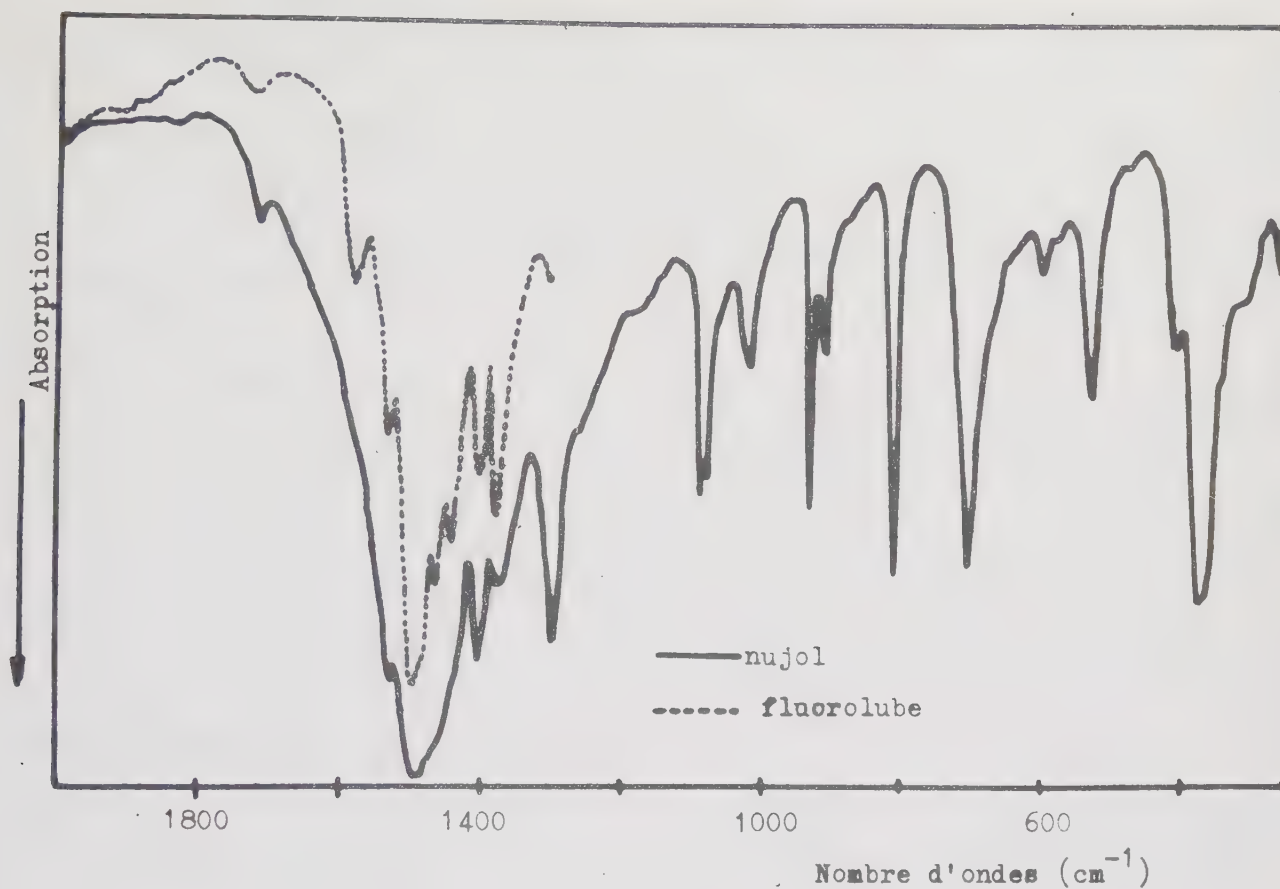


Figure N°17: Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipropionate d'étain.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,458	f	3,662	m	2,179	f
8,514	f	3,418	F	2,089	f
7,254	FF	2,957	F	2,013	f
6,000	F	2,820	f	1,963	f
5,140	m	2,486	m	1,920	f
4,529	F	2,426	M	1,849	f
4,17†	F	2,347	M	1,695	f
3,883	F	2,254	M	1,660	f

TABLEAU N°12 : Diagramme de poudre du dichlorure dipropionate d'étain

3/ Acide butyrique

Préparation du dichlorure dibutyrate d'étain-SnCl₂(CH₃CH₂CH₂COO)₂

Nous utilisons l'appareil de la figure 15 et le benzène comme liquide de chauffage au début de l'opération. Le mélange réactionnel de tétrachlorure d'étain et d'acide butyrique étant porté à 80°C, nous abaissons progressivement la pression dans l'appareil de la même manière que dans les deux expériences précédentes.

Lorsque la pression est de 20 Torr, nous amenons à 100°C la température du mélange réactionnel en utilisant l'eau comme liquide de chauffage. La concentration sous vide partiel est poursuivie et le dichlorure dibutyrate d'étain se forme très lentement. Nous arrêtons l'expérience lorsque le solide blanc obtenu apparaît bien sec. La substance est alors filtrée et lavée au tétrachlorure de carbone avant d'être séchée sous vide pendant quelques heures.

Analyse chimique

	Sn	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO	Sn	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO
Pour SnCl ₂ [CH ₃ (CH ₂) ₂ COO] ₂	32,62	19,49	47,88	32,79	19,36	48,00

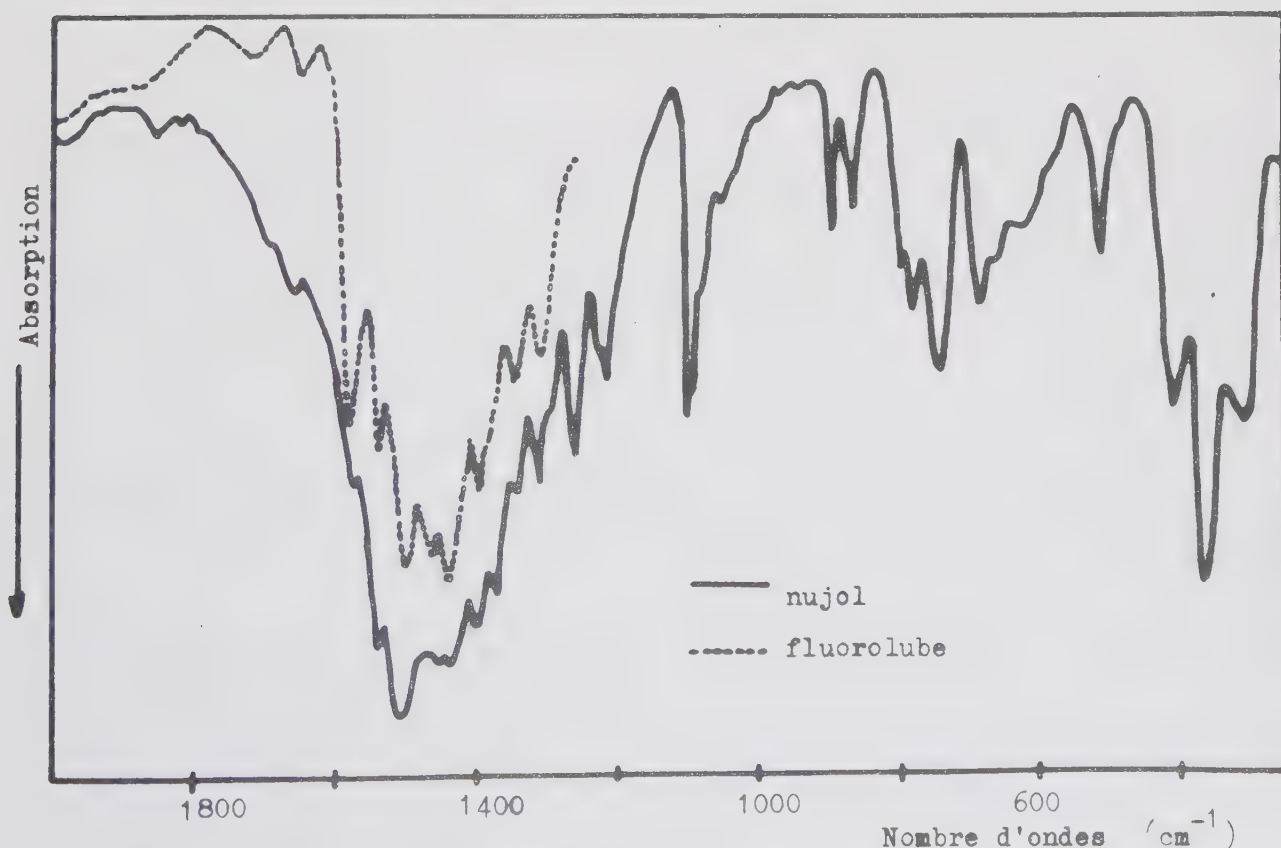


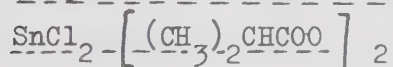
Figure N°18: Etude spectrale infrarouge du dichlorure dibutyrate d'étain.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,728	FF	3,502	f	2,146	m
6,435	F	3,195	f	2,040	f
5,111	m	3,079	f	1,880	f
4,770	F	2,910	f	1,813	f
4,550	m	2,825	f	1,762	f
4,067	FF	2,570	m	1,654	f
3,754	m	2,403	m	1,610	f
3,619	f	2,334	m		

TABLEAU N° 13 : Diagramme de poudre du dichlorure dibutyrate d'étain.

4/ Acide isobutyrique

Préparation du dichlorure di-isobutyrate d'étain



Nous opérons comme précédemment avec l'acide butyrique.

La concentration sous vide est très longue. Elle est commencée à 80°C puis poursuivie à 100°C pendant 48 heures en fixant la pression à 30 Torr. Au refroidissement, il y a formation d'un solide blanc. Le produit ainsi obtenu est lavé au tétrachlorure de carbone (solubilité relativement importante dans ce solvant) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures.

Analyse chimique

% calculés

% trouvés

Sn

Cl

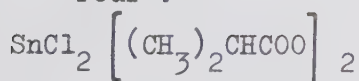
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$

Sn

Cl

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$

Pour :



32,62

19,49

47,88

32,36

19,41

47,79

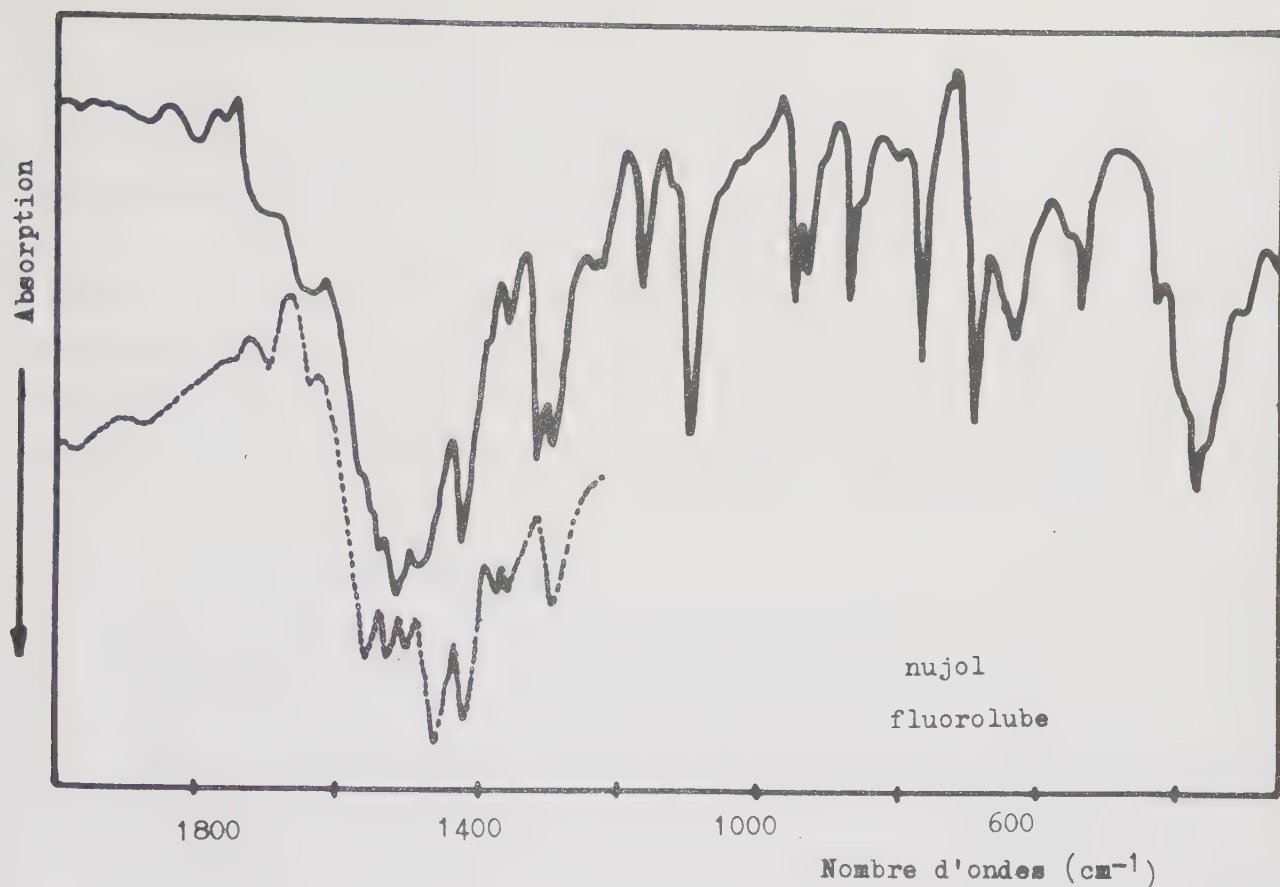


Figure N°19 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure di-isobutyrate d'étain

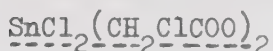
d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
14,37	m	4,928	m	2,799	f
12,72	M	4,720	M	2,703	f
9,717	F	4,575	m	2,515	f
8,630	FF	4,255	m	2,315	M
8,079	M	4,119	m	2,128	f
6,997	m	3,826	F	2,092	f
5,791	m	3,473	m	1,852	f
5,334	m	3,314	m	1,778	f
				1,754	f

TABLEAU N° 14 : Diagramme de poudre du dichlorure di-isobutyrate d'étain.

Quelles que soient les proportions des réactifs, tétrachlorure d'étain et acides butyrique ou isobutyrique utilisés, on ne peut isoler que le produit disubstitué, $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$: le dichlorure dibutyrate et le dichlorure di-isobutyrate d'étain. Il faut noter que ces préparations sont très longues et que les substances obtenues sont moins stables que les dérivés correspondant aux acides acétique et propionique. Les manipulations dans la boîte à gants sont délicates. Les spectres infrarouges et les diagrammes de poudre deviennent très difficiles à réaliser car il se forme très rapidement des produits pâteux au cours des broyages.

5/ Acide monochloracétique

Préparation du dichlorure di-monochloracétate d'étain.



Nous utilisons une technique opératoire comparable à celle indiquée pour les préparations précédentes.

Le mélange réactionnel de tétrachlorure d'étain et d'acide monochloracétique est maintenu à 100°C dès le début de l'expérience. Dans ces conditions, le milieu est homogène liquide.

Au cours de la concentration sous vide, un précipité apparaît. La quantité augmente lentement au cours du temps. L'opération est poursuivie jusqu'à élimination complète de la phase liquide. Le solide formé est lavé au benzène avant d'être séché sous vide pendant quelques heures. Le benzène est retenu car il est un très bon solvant de l'acide monochloracétique.

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Sn	Cl _{miné}	CH ₂ ClCOO	Sn	Cl _{miné}	CH ₂ ClCOO
Pour $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	31,52	18,82	49,65	31,62	18,77	50,50

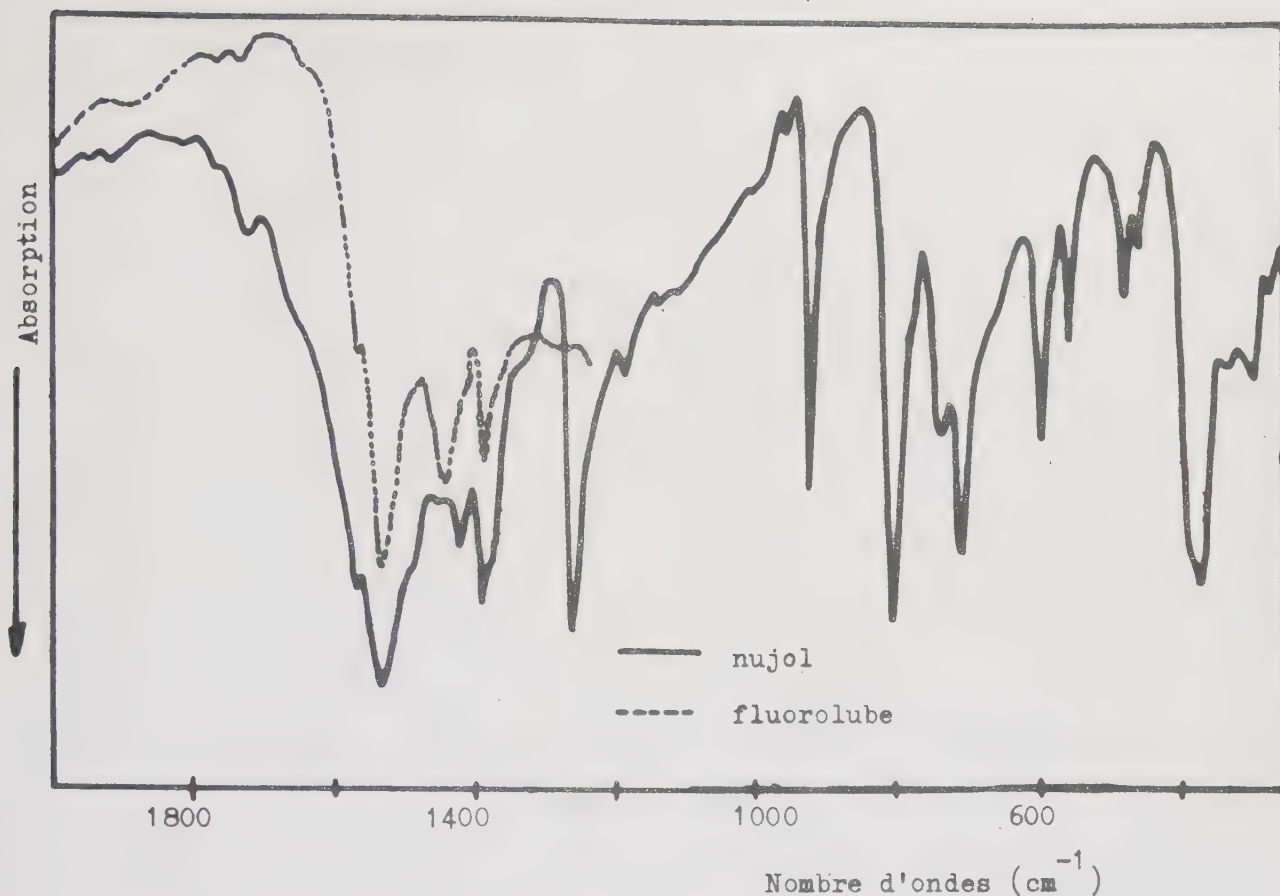


Figure N°20 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure di-monochloracétate d'étain.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
6,763	FF	3,661	f	2,560	f
5,644	m	3,473	f	2,441	m
5,271	m	3,184	f	2,262	f
5,085	f	3,098	m	2,222	f
5,587	f	2,989	F	2,176	M
4,141	FF	2,876	M	1,956	m
2,919	F	2,817	F	1,697	m
3,815	m	2,642	M	1,551	f

TABLEAU N°15 : Diagramme de poudre du dichlorure di-monochloracétate d'étain.

6/ Acides dichloracétique et trichloracétique

Malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation de dérivés de substitution par action du tétrachlorure d'étain sur ces acides.

7/ Acide pivalique

L'action de l'acide pivalique sur le tétrachlorure d'étain est plus complexe que pour les acides vus précédemment. Il n'a pas été possible d'isoler le dichlorure dipivalate d'étain.

L'addition d'acide pivalique à du tétrachlorure d'étain provoque une élévation de température importante du milieu réactionnel. On obtient un mélange homogène liquide. Si l'on porte ce liquide à 80°C sous vide, il se dépose un solide blanc dans la partie la plus froide du tube. Cette substance est très soluble dans tous les solvants usuels. On peut la purifier par distillation sous vide à 80°C.

L'analyse chimique de ce produit solide dont la température de fusion est de 68°C a donné les résultats suivants :

<u>Analyse chimique</u>	% trouvés		
	Sn	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
	28,4	24,8	48

La somme des pourcentages des éléments dosés est très voisine de 100, ce qui indique que la substance ne renferme que du chlore, de l'étain et des groupements pivalates (ou de l'acide pivalique).

Cette analyse révèle d'autre part que la substance obtenue n'est pas $\text{SnCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$ où $\% \text{ Sn} = 30,13$, $\% \text{ Cl} = 18,00$, $\% (\text{CH}_3)_3\text{CCOO} = 51,86$.

Des résultats analytiques il est possible d'avancer deux formules :



formule I

formule II

pour I et II, les teneurs en étain, chlore et acide pivalique ou pivalate sont identiques et ont pour valeurs :

Sn	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
27,71 %	24,83 %	47,45 %

Les résultats de nos analyses sont suffisamment proches de ces valeurs.

L'analyse chimique ne permet pas de différencier un groupe pivalate d'une molécule d'acide pivalique, une masse d'une unité ne provoquant que des variations très faibles dans les pourcentages calculés théoriquement.

Nous indiquons ci-après l'étude spectrale infrarouge de même que le diagramme de poudre.

Les résultats sont constants d'une expérience à l'autre mais ne permettent pas de choisir entre les formules I et II.

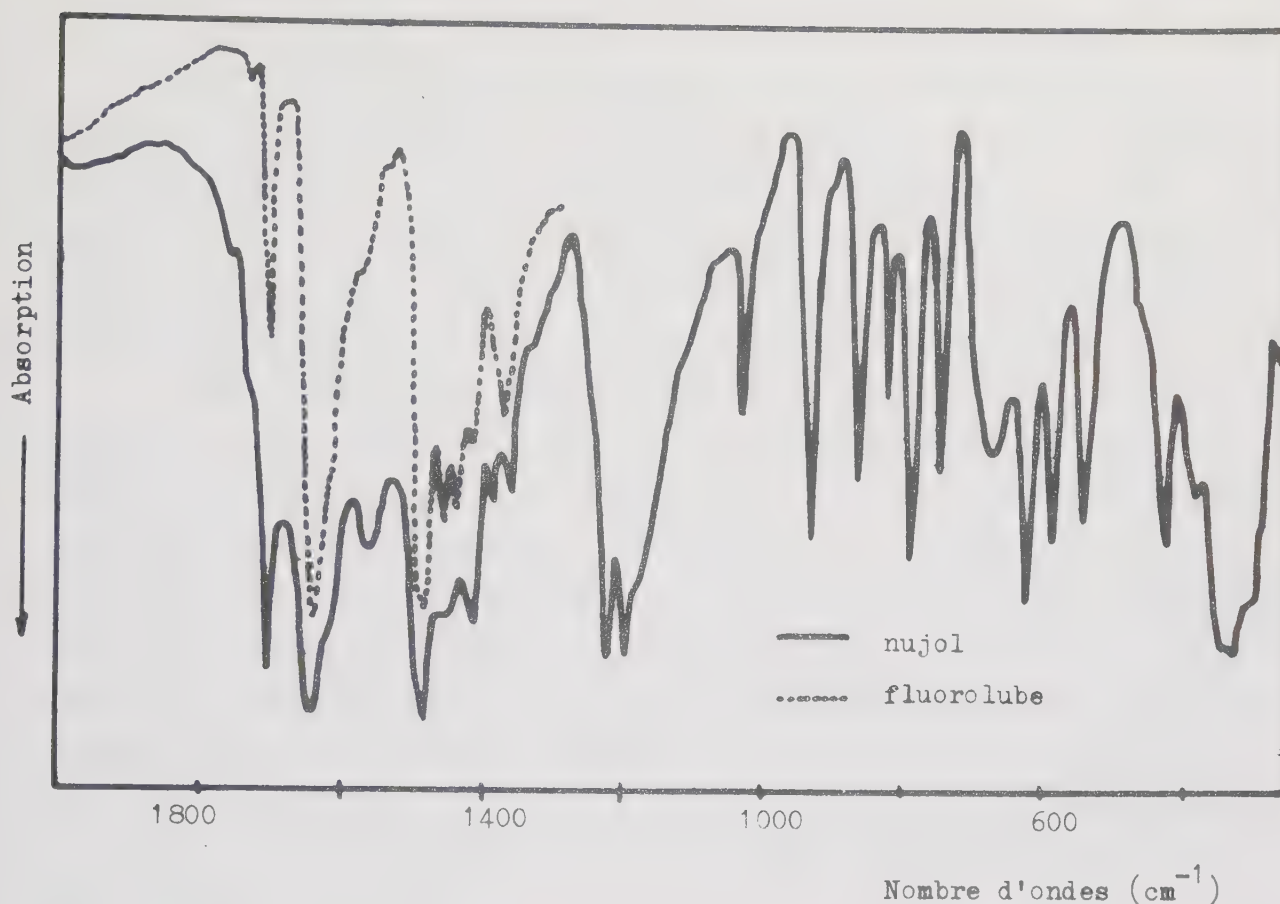


Figure N°21 : Etude spectrale infrarouge du composé obtenu par action du tétrachlorure d'étain sur l'acide pivalique.

d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
9,458	F	3,366	m	2,283	m
7,900	F	3,020	f	2,155	f
6,682	FF	2,910	f	2,110	f
5,994	M	2,831	f	2,015	f
4,735	F	2,697	f	1,913	f
4,278	F	2,621	f	1,889	f
3,834	m	2,562	f	1,809	f
3,553	m	2,460	f		

TABLEAU N°16 : Diagramme de poudre du solide obtenu par action du tétrachlorure d'étain sur l'acide pivalique.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire faites sur cette substance en solution dans le tétrachlorure de carbone mettent en évidence deux types de protons. La présence de groupements $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ est ainsi confirmée. Une étude quantitative grossière donne les proportions d'un atome d'hydrogène acide pour 18 atomes d'hydrogène appartenant à des groupements CH_3 . Ceci est en bon accord avec les formules I et II proposées.

Nous avons d'autre part réalisé l'étude cryométrique de ce produit, en solution dans le benzène, en utilisant la même méthode que celle qui sera décrite au chapitre V. Nous n'en retiendrons ici que les résultats. Ils indiquent qu'en admettant l'hypothèse correspondant à la formule I, on retrouve en solution deux particules par motif $\text{SnCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$, $\left[\text{SnCl}_4, 2(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} \right]$ alors qu'en partant de l'hypothèse de la formule II, on n'obtient en solution qu'une seule particule par motif $\text{SnCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$. Il n'est donc pas possible de se prononcer en faveur de l'une des deux formules proposées.

En conclusion, par action directe des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain, nous avons pu isoler les dichlorures dialcanoates d'étain suivants :

acide acétique	$\text{SnCl}_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2$
acide propionique	$\text{SnCl}_2 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$
acide butyrique	$\text{SnCl}_2 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$
acide isobutyrique	$\text{SnCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO} \right]_2$
acide monochloracétique	$\text{SnCl}_2 (\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$

Ce sont des solides blancs très hygroscopiques, très peu solubles dans les solvants usuels. Leur solubilité dans le benzène reste faible mais nous a permis de réaliser des mesures cryométriques. Leurs températures de fusion sont données ci-après.

Produit	Température de fusion °C		
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Fichter et Reichart (2)	213	sans décomposition
	Nos travaux	213	
$\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	156		sans décomposition
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	113		sans décomposition
$\text{SnCl}_2\left[\left(\text{CH}_3\right)_2\text{CHCOO}\right]_2$	97		sans décomposition
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	176		avec décomposition

Les substances, fondant sans décomposition, peuvent être purifiées par sublimation sous vide à des températures légèrement inférieures à celles de leur fusion.

L'action de l'acide pivalique sur le tétrachlorure d'étain nous a permis d'isoler un produit solide fondant à 68°C sans décomposition. Toutefois, il ne s'agit pas du dichlorure dipivalate d'étain.

CHAPITRE III - STABILITE THERMIQUE DES CHLORURES ALCANOATES DE TITANE
ET D'ETAIN.

Les trichlorures monoalcanoates de titane

Nous envisageons deux domaines de températures, les températures inférieures ou égales à 100°C et les températures de l'ordre de 200°C.

a/ Basses températures

1/ Etude du comportement de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

Si l'on porte le trichlorure monoacétate de titane à une température d'environ 80°C, on observe un changement de structure. L'analyse chimique correspond toujours à la formule $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, mais l'étude spectrale infrarouge de même que le diagramme de poudre sont différents de ceux de la substance de départ. Nous appellerons forme A le trichlorure monoacétate préparé à température ordinaire et forme B la substance obtenue à 80°C par chauffage de la précédente. Nous avons fait varier les conditions de chauffage en enregistrant toujours les mêmes résultats. Les températures ont varié entre 75°C et 100°C, les temps de chauffage entre 10 et 30 heures. L'échantillon peut être placé en tube scellé, maintenu sous vide dynamique ou sous pression atmosphérique pendant la durée de l'opération. Le lavage à CCl_4 de la forme B ne modifie pas sa stabilité et à température ordinaire il ne semble pas y avoir évolution de la forme B vers la forme A de départ.

	% calculés				% trouvés		
	Ti	Cl	CH_3COO		Ti	Cl	CH_3COO
<u>Analyse chimique</u>							
Pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$	22,45	49,85	27,68	forme A	22,22	50,49	27,54
				forme B	22,90	49,08	27,24

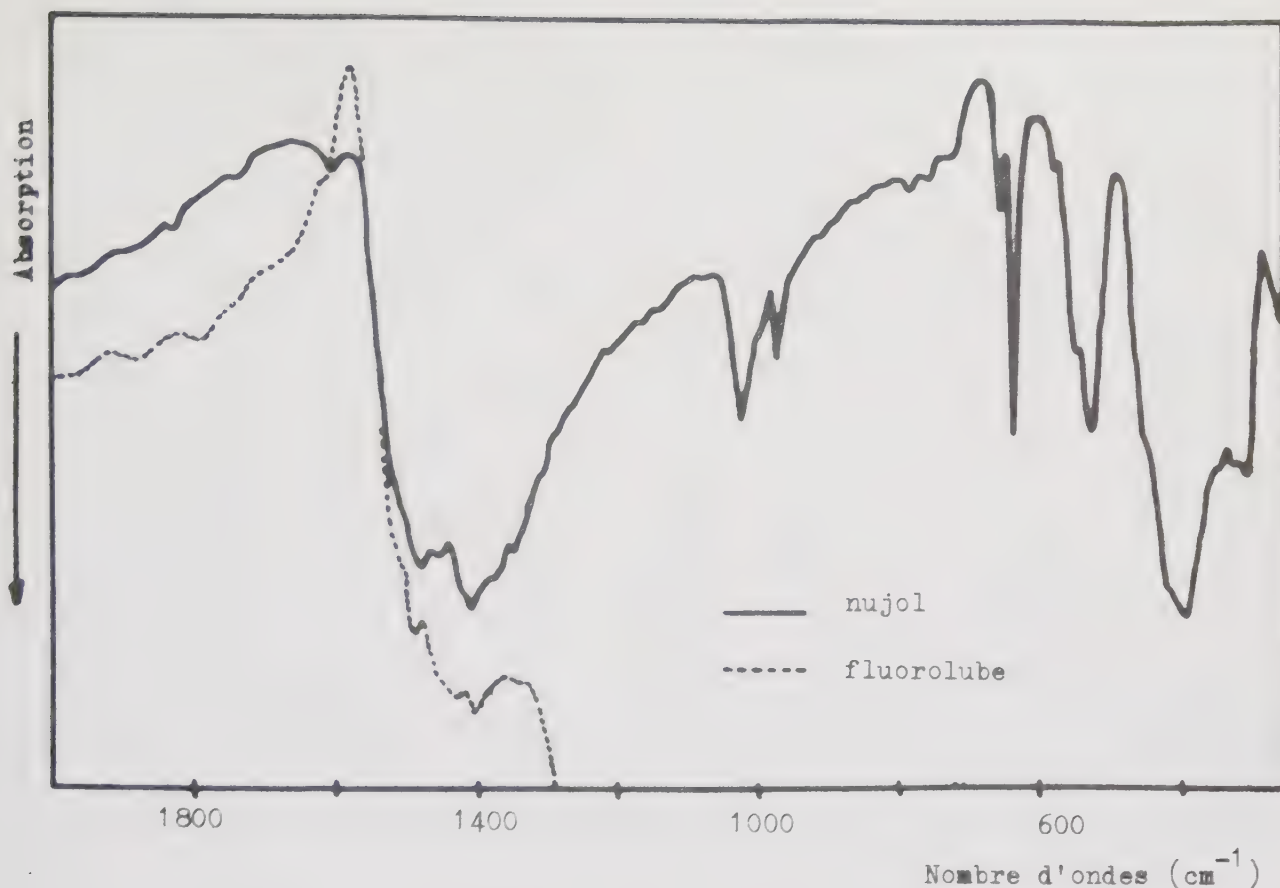


Figure N°22 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monoacétate de titane après chauffage à 80°C (forme B).

Le spectre ci-dessus est très différent de celui réalisé pour $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COO}$ forme A (page 21). Dans ce dernier, on notait trois bandes d'absorption à 1600, 1490 et 1395 cm^{-1} très intenses. Après chauffage à 80°C, le trichlorure monoacétate de titane ne présente plus qu'une absorption très intense entre 1500 et 1350 cm^{-1} .

Ces résultats permettent de conclure à un changement de structure.

Ceci est d'ailleurs confirmé lorsque l'on compare les diagrammes de poudre du trichlorure monoacétate de titane forme A et forme B (après chauffage) (tableau 17).

TiCl ₃ CH ₃ COO forme A				TiCl ₃ CH ₃ COO forme B			
d _{hkl} (Å)	Int.	d _{hkl} (Å)	Int.	d _{hkl} (Å)	Int	d _{hkl} (Å)	Int.
9,280	M	3,044	f	10,979	m	2,742	m
7,462	F	2,776	m	7,458	F	2,542	m
6,960	FF	2,612	m	5,493	FF	2,240	f
5,621	F	2,474	f	5,079	F	2,171	f
4,969	M	2,401	f	3,723	M	2,085	f
4,506	m	2,380	f	3,257	m	1,962	f
4,288	f	2,291	f	3,109	m	1,802	f
3,835	f	1,692	f	2,989	m	1,686	m
3,690	f	1,580	f	2,864	f		
3,334	F	1,541	ff				
3,194	M						

TABLEAU N ° 17 : Diagrammes de poudre du trichlorure monoacétate de titane
forme A et forme B.

II.- Etude du comportement des autres trichlorures monoalcanoates
de titane.

Les expériences ont été réalisées en plaçant les échantillons dans des tubes scellés sous pression atmosphérique avant chauffage.

a/ Les composés dérivés de l'acide butyrique et de l'acide isobutyrique ont été signalés précédemment comme étant instables. Dès 40°C, ils se transforment en masses brunes visqueuses sans recristallisation même après plusieurs mois.

b/ TiCl₃C₂H₅COO.

Le trichlorure monopropionate de titane est stable jusqu'à 80°C. A 100°C, il se transforme en un liquide brun et on n'observe pas de recristallisation au refroidissement.

c/ TiCl₃(CH₃)₃CCOO.

Le trichlorure monopivalate de titane n'est stable que jusqu'à 60°C. Dès 80°C, il donne naissance à une masse brune et visqueuse.

d/ Températures voisines de 200°C

En portant progressivement à la température de 200°C du trichlorure monoacétate de titane, on obtient la formation d'un solide jaune sur les parois froides du tube et d'un liquide identifié comme étant TiCl_4 .

L'étude du solide jaune formé (analyse chimique, étude infrarouge et diagramme de poudre) permet d'identifier $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B. Par chauffage à 200°C du trichlorure monopropionate de titane en tube scellé sous vide, il se forme du tétrachlorure de titane. Le solide qui se dépose sur la paroi froide du tube a été identifié comme étant $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

Pour ces deux substances, la quantité de produit sublimé est faible et la quantité de TiCl_4 est très peu importante, de toute façon bien inférieure à ce que l'on devrait obtenir dans une décomposition totale du trichlorure monoalcanoate de titane en tétrachlorure de titane et dichlorure dialcanoate de titane.

II/ Comportement des dichlorures dialcanoates de titane et d'étain.

Les expériences sont réalisées sur des échantillons placés en tubes scellés sous vide.

a/ Les dichlorures dialcanoates de titane se décomposent pour des températures de l'ordre de 200°C en donnant comme résidu solide du dioxyde de titane. La phase gazeuse est essentiellement constituée de chlorure d'hydrogène 85 % et de dioxyde de carbone 12 %.

b/ Par chauffage des dichlorures dialcanoates d'étain, on observe leur fusion, puis leur sublimation dans la partie froide, à la sortie du four. Il est possible de mettre à profit cette propriété pour la purification de ces substances.

CONCLUSION

Par chauffage modéré des trichlorures monoalcanoates de titane, nous avons pu montrer qu'il y avait changement de structure pour le dérivé de l'acide acétique.

Pour des températures plus élevées de l'ordre de 200°C, dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, nous n'observons la formation de tétrachlorure de titane qu'en très faible quantité.

La décomposition de ces produits suivant le schéma réactionnel :



n'a pas été mis en évidence. Nous pouvons donc écarter pour la structure des trichlorures monoalcanoates l'hypothèse d'une combinaison moléculaire labile entre TiCl_4 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

CHAPITRE IV - DERIVES DU TITANE. OBTENTION DES DICHLORURES DIALCANOATES A PARTIR DES TRICHLORURES MONOALCANOATES CORRESPONDANTS. PASSAGE DES DICHLORURES DIALCANOATES AUX TRICHLORURES MONOALCANOATES.

A/ Passages des composés $TiCl_3RCOO$ aux $TiCl_2(RCOO)_2$ correspondants.

I.- Action de CH_3COOH sur le trichlorure monoacétate de titane.

Nous avons réalisé cette expérience pour les 2 formes A et B de $TiCl_3CH_3COO$. Dans les deux cas, le trichlorure monoacétate de titane est mis en suspension dans le tétrachlorure de carbone. En maintenant une bonne agitation du milieu, on ajoute l'acide acétique dans les proportions de une mole de CH_3COOH pour une mole de $TiCl_3CH_3COO$. Le dégagement de chlorure d'hydrogène peut être mis en évidence dès le départ. L'opération est effectuée à température ordinaire et dure environ deux jours.

A la fin de l'expérience, le solide jaune présent dans le milieu réactionnel est filtré et lavé à CCl_4 avant d'être séché sous vide pendant quelques heures. On met en évidence $TiCl_2(CH_3COO)_2$ par analyse chimique, étude infrarouge et diagramme de poudre que l'on parte de la forme A ou de la forme B du trichlorure monoacétate de titane.

Analyse chimique	% calculés			% trouvés		
	pour $TiCl_2(CH_3COO)_2$					
	Ti	Cl	CH_3COO	Ti	Cl	CH_3COO
Composé de départ						
$TiCl_3CH_3COO$ forme A				19,31	29,27	49,52
	20,21	29,91	49,85			
$TiCl_3CH_3COO$ forme B				19,70	28,80	49,42

Etude spectrale infrarouge et diagramme de poudre.

La comparaison des résultats obtenus à ceux indiqués lors de l'étude de $TiCl_2(CH_3COO)_2$ confirme la conclusion de l'analyse chimique.

Produit de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
1655	FF	1650	FF
1550	FF	1550	FF
1430	F	1425	F
1245	m	1240	m
1025	m	1025	m
1045	m	1045	m
740	F	745	FF
645	M	655	M
615	M	615	M
565	f	565	f
485	f	490	f
410	F	410	F

TABEAU N° 18 : Comparaison de l'étude spectrale infrarouge du composé obtenu par action de CH_3COOH sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à celle de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

II.- Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ sur le trichlorure monopropionate de titane.

L'opération est effectuée à température ordinaire en mettant en suspension le trichlorure monopropionate de titane dans le tétrachlorure de carbone. La dissolution n'est pas négligeable, mais on opère dans des proportions où elle n'est pas totale. On ajoute l'acide propionique à raison de une mole d'acide par mole de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$. Le dégagement de chlorure d'hydrogène est immédiat et on observe rapidement la formation d'un précipité très fin de couleur jaune pâle. Après une journée, le solide formé est filtré, lavé au tétrachlorure de carbone avant d'être séché sous vide pendant quelques heures.

Produit de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$				$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$			
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
9,324	M	3,127	f	9,331	M	3,135	f
7,199	F	2,996	f	7,201	F	2,993	f
6,657	FF	2,903	M	6,644	FF	2,905	M
6,319	F	2,806	f	6,321	F	2,806	m
5,994	F	2,650	m	6,001	F	2,652	M
5,411	m	2,459	m	5,415	m	2,463	m
4,921	m	2,394	m	4,924	m	2,394	m
4,669	m	2,104	m	4,668	m	2,106	m
3,778	FF	2,015	m	3,770	FF	2,017	m
3,592	M	1,913	m	3,597	M	1,913	m
3,380	M	1,844	m	3,382	M	1,844	m
3,262	f	1,542	m	3,265	f	1,762	m
						1,542	m

TABLEAU N°19 : Comparaison du diagramme de poudre du composé obtenu par action

de CH_3COOH sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à celui de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Produit de la réaction $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$				$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α			
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
8,19	F	3,226	m	8,23	F	3,332	m
7,46	f	2,907	f	7,45	f	2,907	M
7,075	F	2,750	f	7,07	F	2,751	F
6,640	F	2,621	f	6,64	F	2,622	f
5,900	f	2,557	f	5,89	f	2,559	f
5,560	m	2,499	f	5,55	m	2,500	f
5,240	f	2,405	f	5,235	f	2,406	f
4,73	m	2,218	f	4,740	m	2,218	f
4,16	f	2,168	f	4,164	m	2,168	f
4,030	F	2,108	f	4,027	M	2,105	f
3,708	F	2,064	f	3,710	F	2,062	f
3,541	m	1,854	f	3,543	m	1,855	f

TABLEAU N°20 : Comparaison du diagramme de poudre du composé obtenu par action

de $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ sur $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ à celui de $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α .

Analyse chimique	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	C ₂ H ₅ COO	Ti	Cl	C ₂ H ₅ COO
pour TiCl ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂	18,07	26,75	55,16	17,75	26,34	55 44

Ces résultats indiquent le passage du composé TiCl₃C₂H₅COO au dichlorure dipropionate de titane.

L'étude spectrale infrarouge ainsi que le diagramme de poudre confirment cette conclusion. On peut d'autre part en déduire que c'est la forme α de TiCl₂(C₂H₅COO)₂ qui est obtenue.

Produit de la réaction C ₂ H ₅ COOH + TiCl ₃ C ₂ H ₅ COO		TiCl ₂ (C ₂ H ₅ COO) forme α	
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité
1660	F	1655	F
1525	F	1525	F
1410	F	1405	F
1300	m	1300	m
1265	m	1265	m
1240	m	1240	f
1080	M	1080	m
1015	m	1020	m
725	F large	725	F large
575	f	580	f
485	f	485	f
405	F	410	F

TABLEAU N° 21 : Comparaison de l'étude spectrale infrarouge du composé obtenu par action de C₂H₅COOH sur TiCl₃C₂H₅COO à celle de TiCl₂(C₂H₅COO)₂ forme α .

Plusieurs expériences ont donné le même résultat ce qui permet de retenir cette méthode pour obtenir le dichlorure dipropionate de titane sous sa forme α à l'état pur.

III.- Action de $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ sur le trichlorure monopivalate de titane.

On opère dans les mêmes conditions que pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ est introduit dans de l'éther de pétrole. Rapidement il y a dissolution complète. L'addition d'acide pivalique est réalisée de manière à avoir un mélange de une mole d'acide pour une mole de $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$. Le chlorure d'hydrogène se forme immédiatement et après environ une heure, un précipité blanc jaunâtre apparaît dans le milieu réactionnel. L'expérience est arrêtée au bout de 5 heures. Le précipité est filtré, lavé à l'éther de pétrole avant d'être séché sous vide.

Analyse chimique

	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	Ti	Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$
pour $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	14,92	22,08	62,99	14,69	21,63	60,74

Nous obtenons bien $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$ ce que confirment l'étude spectrale infrarouge ainsi que le diagramme de poudre.

Produit de la réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} + \text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$		$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
1650	F	1655	F
1520	F	1525	F
1485	M	1485	F
1415	F	1425	F
1355	m	1360	m
1275	m	1275	f
1225	F	1225	M
1205	M	1200	m
730	F large	1030	f
610	f	730	F large
600	m	615	f
590	f	590	m
545	m	545	m
445	M	445	M

TABLEAU N° 22 : Comparaison de l'étude spectrale infrarouge du produit obtenu par action de $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ à celle de $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$

Produit de la réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} + \text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$				$\text{TiCl}_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$			
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
12,152	F	4,423	M	12,143	F	4,117	m
10,682	m	4,114	m	10,671	m	4,000	m
8,876	F	4,060	f	8,858	F	3,875	m
8,173	FF	3,866	m	8,203	F	3,508	f
7,745	M	3,090	f	7,803	FF	3,091	f
6,732	m	2,973	f	6,732	m	2,976	f
6,447	m	2,827	f	6,435	m	2,829	f
5,512	M	2,744	f	5,707	f	2,749	f
4,928	F			5,517	M	2,209	f
				4,933	F	2,065	f
				4,420	M	2,002	F

TABLEAU N° 23 : Comparaison du diagramme de poudre du produit obtenu par action de $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ à celui de $\text{TiCl}_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$

Il est possible d'obtenir les dichlorures dialcanoates de titane suivant le schéma $\text{TiCl}_3\text{RCOO} + \text{RCOOH} \longrightarrow \text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2 + \text{HCl}$

Les expériences ont été positives dans le cas des trichlorures monoalcanoates où $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 et $(\text{CH}_3)_3\text{C}$. Nous pouvons conclure que ces substances se forment intermédiairement dans l'action des acides organiques en excès sur TiCl_4 .

Nous avons remarqué d'autre part qu'il était plus facile d'obtenir les dérivés disubstitués $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ à partir des dérivés monosubstitués TiCl_3RCOO plutôt qu'à partir de TiCl_4 .

B/ Passage des composés $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ aux TiCl_3RCOO correspondants.

I.- Action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

A température ordinaire TiCl_4 est sans action sur le dichlorure diacétate de titane.

Nous avons maintenu, à 80°C , pendant deux jours, un milieu réactionnel constitué de dichlorure diacétate de titane et de tétrachlorure de

titane en excès. Il n'y a dissolution à aucun moment de l'expérience. Le solide présent dans le mélange est filtré et lavé à CCl_4 avant d'être séché sous vide pendant quelques heures.

<u>Analyses chimiques</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	CH_3COO	Ti	Cl	CH_3COO
Pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$	22,45	49,85	27,68	23,8	47,86	27,5

L'analyse chimique correspond assez bien à $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$. Les excès en chlorure et en titane sont sans doute dûs à du tétrachlorure de titane non complètement éliminé.

Les tableaux (24) (25) permettent de comparer l'étude spectrale infrarouge et le diagramme de poudre obtenus aux résultats observés et décrits précédemment pour le trichlorure monoacétate de titane forme B.

Produit de la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
7,449	F	10,979	m
5,510	FF	7,458	F
5,062	F	5,493	FF
3,731	m	5,079	F
3,262	m	3,723	M
3,102	f	3,257	m
,990	m	3,109	m
2,869	f	2,989	m
2,747	f	2,864	f
2,540	m	2,742	m
		2,542	M
		2,240	f

TABLEAU N° 24 : Comparaison du diagramme de poudre du composé obtenu par action de TiCl_4 sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à celui de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B

Produit de la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B	
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
1550-1300	massif	1550 - 1300	massif
1020	m	1025	m
970	f	970	f
650	f	655	f
630	m	635	F
525	m	525	F
410	F	400	F

TABLEAU N° 25 : Comparaison de l'étude spectrale infrarouge du composé obtenu par action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à celle de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B.

En conclusion, le passage du dichlorure diacétate de titane au trichlorure monoacétate forme B par action d'un excès de tétrachlorure de titane n'est possible que par élévation de la température du mélange réactionnel. Aucune réaction n'est mise en évidence à température ordinaire

II.- Action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$

Le dichlorure dipropionate de titane utilisé était un mélange des formes α et β . Du tétrachlorure de titane est ajouté à $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ jusqu'à ce qu'il y ait dissolution totale de ce dernier. Une concentration sous vide permet l'élimination de TiCl_4 et la formation d'un précipité jaune. L'opération est arrêtée avant l'élimination totale de TiCl_4 . Le solide formé est filtré, lavé au tétrachlorure de carbone très rapidement en raison de sa solubilité dans ce solvant, avant d'être séché sous vide.

<u>Analyse chimique</u>	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	Ti	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
pour $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	21,07	46,78	32,14	21,27	47,86	31,65

La substance préparée est bien $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

Produit de la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$		$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
1600	M	1600	F
1500 massif	F	1490	F
1400 mal résolu	F	1415	M
1350	F	1390	f
		1350	m
1285	F	1300	m
		1170	m
1080	M	1080	M
1010	m	1015	m
910	f	850	f
800	M	800	M
		650	m
580 large	m	580	F
495	m	510	m

TABLEAU N° 26 : Comparaison de l'étude spectrale infrarouge du produit obtenu par action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ à celle de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$

Produit de la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$				$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$			
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
8,32	m	3,045	m	8,314	F	3,040	mf
7,01	F	2,937	f	7,021	FF	2,950	mf
6,09	M	2,798	f	6,088	M	2,800	large mf
5,14	f	2,581	m	5,790	f	2,585	m
4,86	m	2,375	m	5,142	f	2,525	f
3,520	m	2,276	f	4,852	m	2,373	m
3,330	m	2,218	f	4,154	f	2,274	f
3,198	m	2,114	f	3,925	f	2 216	f
		1 922	f	3,520	M	2 113	f
		1,733	f	3,329	M	1,925	f
				3,193	m	1,734	f

TABLEAU N°27 : Comparaison du diagramme de poudre du produit obtenu par action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ à celui de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

CONCLUSION :

L'étude spectrale infrarouge du produit correspond assez mal à celle de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ mais on observe une bonne concordance en ce qui concerne les diagrammes de poudre.

L'action de TiCl_4 en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ permet donc d'obtenir $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ à température ordinaire. La réaction semble donc plus facile que dans le cas de l'action de TiCl_4 sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

III.- Action du tétrachlorure de titane en excès sur le dichlorure dipivalate de titane.

Dès l'introduction de TiCl_4 $\left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$ dans un excès de tétrachlorure de titane à température ordinaire, il y a dissolution et formation d'une solution jaune. Par concentration sous vide du mélange réactionnel nous obtenons un solide mal cristallisé dont l'analyse chimique, le spectre infrarouge ainsi que le diagramme de poudre ne correspondent pas au trichlorure monopivalate de titane.

D'autre part, le spectre d'absorption infrarouge réalisé sur la solution de dichlorure dipivalate de titane dans le tétrachlorure de titane ne permet pas de conclure formellement à la présence de trichlorure monopivalate de titane.

CONCLUSION :

L'obtention des trichlorures monoalcanoates de titane par l'action du tétrachlorure de titane sur $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ n'est possible que pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$. On note que la qualité des produits reste médiocre et que TiCl_4 ne réagit pas sur le dichlorure diacétate de titane à température ordinaire pour donner la forme A de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

Ces résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec l'hypothèse considérant les composés TiCl_3RCOO comme des combinaisons moléculaires de TiCl_4 et de $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Dans ce cas, on s'attendrait à des réactions rapides et faciles entre TiCl_4 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ avec formation des trichlorures monoalcanoates.

Ces résultats sont en accord avec ceux du chapitre III sur la stabilité thermique des trichlorures monoalcanoates de titane. Par chauffage de ces composés on n'observe pas de décomposition avec production de tétrachlorure de titane.

I - Appareillage.

Le dispositif schématisé figure 23 permet d'enregistrer directement le potentiel de déséquilibre du pont de Wheatstone où l'une des branches est constituée par une thermistance.

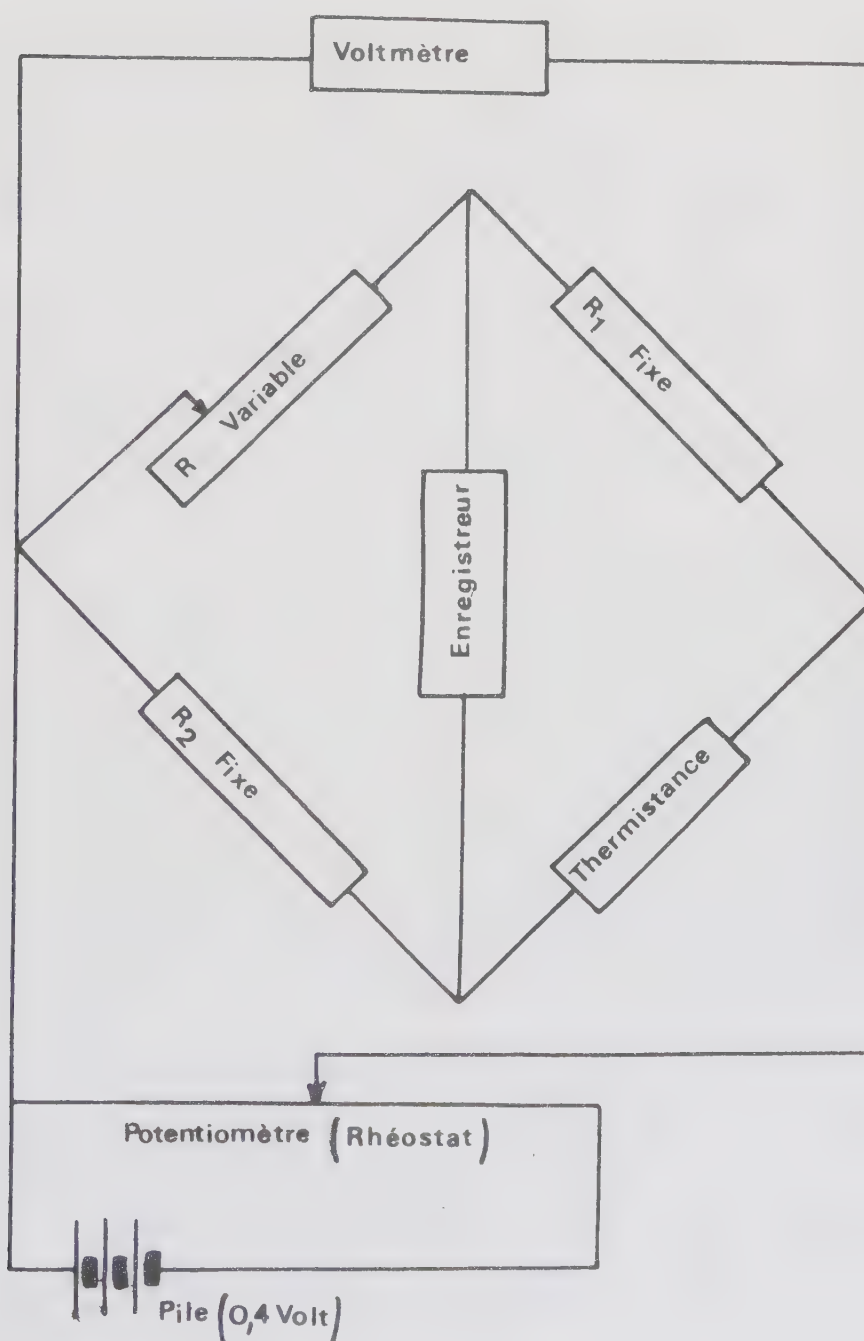


Figure N° 23 : Pont de Wheatstone utilisé.

Le potentiel d'alimentation est fixé à 0,2 volt et maintenu constant à l'aide du rhéostat pendant les manipulations. Les résistances R_1 et R_2 sont égales à $4000\ \Omega$ et la résistance R fixée à $2763\ \Omega$ pour pouvoir travailler au voisinage de l'équilibre du pont en utilisant le benzène comme solvant. Si dans le faible domaine de température concerné (environ $\frac{1}{2}$ degré) on admet que la variation de la résistance de la thermistance est proportionnelle au potentiel de déséquilibre du pont et, si elle présente dans ces conditions une mesure linéaire de la température, le potentiel de déséquilibre aux bornes de l'enregistreur représente une mesure linéaire de la température. L'enregistreur du type Beckmann est utilisé sur le calibre 1 mV. L'étalonnage réalisé plus loin permettra de justifier la légitimité de ces approximations.

L'abaissement de température de cristallisation ΔT observé entre le solvant pur et la solution sera proportionnel à la différence de cotes Δl obtenue à l'enregistrement. Ainsi $\Delta l = A \cdot \Delta T$.

La résistance de la thermistance est d'environ $2500\ \Omega$ à 20°C et de $7000\ \Omega$ à 0°C . La sensibilité du dispositif électrique donne un Δl de 1 mm pour une variation de température de $0,00176^\circ\text{C}$.

La cellule de mesure schématisée à la figure 24 est placée dans une enceinte thermorégulée. En faisant passer un courant d'azote sec dans la cellule, il est possible d'introduire des réactifs en milieu anhydre. La température du fluide réfrigérant a été fixée à une valeur légèrement inférieure à la température de cristallisation de la solution étudiée. L'agitation de cette solution est assurée par un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Les courbes enregistrées font apparaître des surfusions pouvant atteindre 1°C . Il est possible de faire cesser ces surfusions par de brusques variations de l'agitation ou par un refroidissement local important de la paroi externe de la cellule de mesure.

La température de cristallisation commençante de la solution est déterminée en extrapolant par la méthode linéaire de MOULIN (58) la courbe enregistrée au cours de la cristallisation.

Nous avons décrit précédemment (59) cet appareil permettant de réaliser des mesures cryométriques en milieu anhydre.

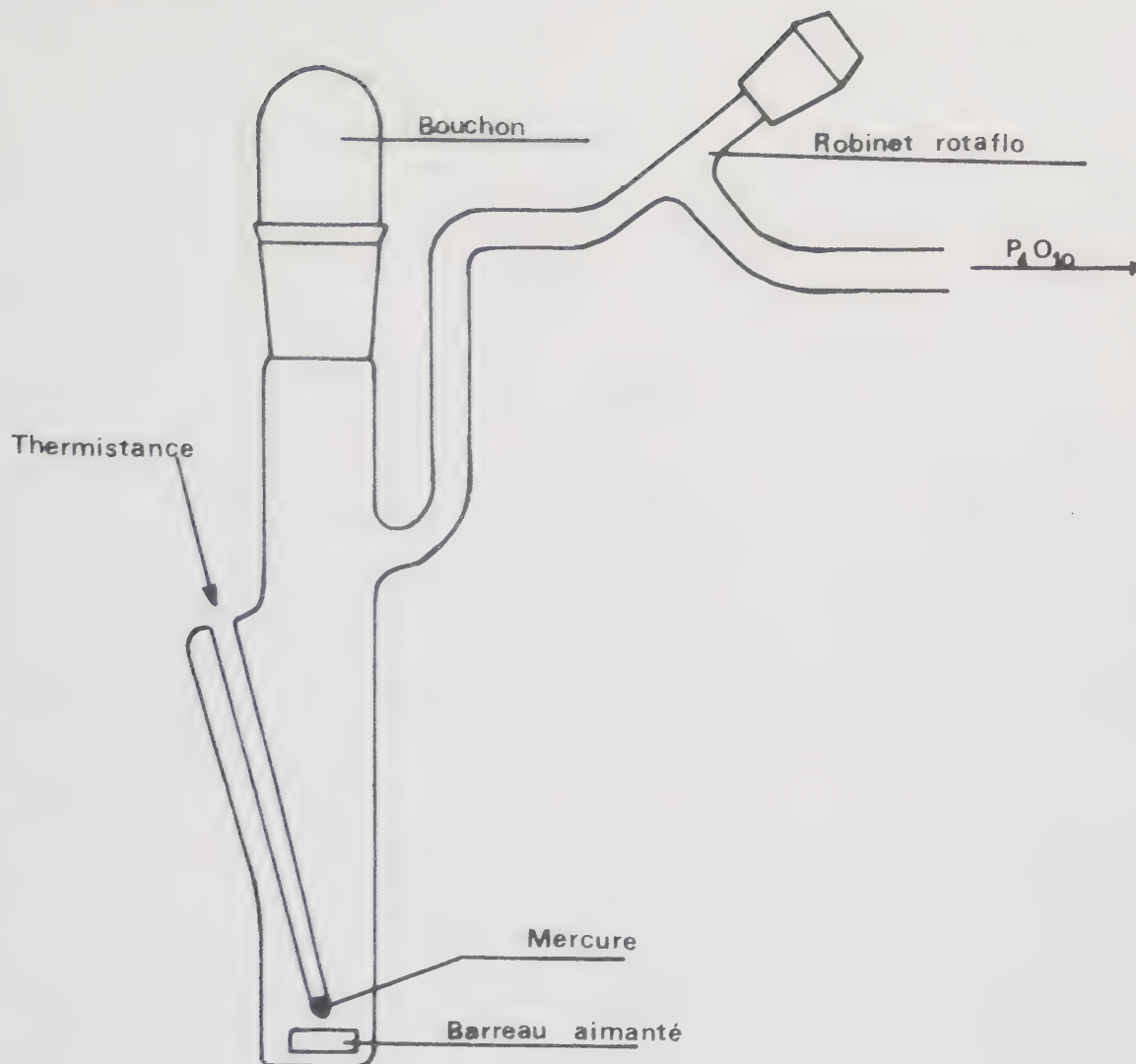


Figure N° 24 : Schéma de la cellule de mesure.

II - Etalonnage de l'appareil

I/ Loi de Raoult. Définition

Lorsqu'on dissout un composé dans un solvant, on observe un abaissement de la température de cristallisation de la solution obtenue par rapport à celle du solvant pur. Soit T_0 la température de cristallisation du solvant pur et T la température de cristallisation de la solution :

$$\Delta T = T_0 - T = K \cdot m \quad \text{quand } m \rightarrow 0$$

ΔT = abaissement cryoscopique.

K = constante caractéristique du solvant.

m = molalité réelle de la solution : nombre de moles de particules issues du soluté dans 1000 g. de solvant.

Avec $\Delta l = A \cdot \Delta T$ on a $\Delta l = Q m$.

Δl est l'abaissement cryométrique mesuré expérimentalement.

Q représente la valeur de $\Delta l/m$ à concentration finie et Q_{lim} représentera celle de la constante cryométrique à dilution infinie.

Ces valeurs dépendent du solvant utilisé (benzène) mais aussi des caractéristiques de l'appareil (tension d'alimentation du pont, sensibilité ...)

En solution, le soluté peut se trouver sous forme monomère, associé, ou dissocié. L'étude qui suit nous permettra d'envisager ces diverses possibilités. Nous appellerons m_0 la molarité de la solution calculée pour un soluté supposé sous forme monomère.

II.- Etude d'un soluté sous forme monomère dans le benzène (naphtalène)

Les résultats obtenus constituent en fait l'étalonnage du dispositif. Les masses de solvant et de soluté sont déterminées par doubles pesées. La masse du solvant est exprimée en g, celle du soluté en mg. Les différences de cotes Δl sont mesurées en millimètres.

Nous avons fait varier la concentration en naphtalène en partant d'une quantité déterminée et en ajoutant des quantités croissantes de benzène. Si l'on a a (mg) de soluté dans b grammes de solvant, la molalité m_0 de la solution est alors $m_0 = \frac{a}{M \cdot b}$ si M est la masse formulaire du naphtalène. Dans ce cas, la molalité réelle m est identique à m_0 .

Les résultats du tableau N°28 permettent de tracer la courbe $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ figure 25. Cette courbe permet de déterminer $Q_{\text{lim}} = 2950$. Les valeurs de Q diminuent régulièrement lorsque la molalité augmente (Q est une fonction linéaire décroissante de la molalité m_0).

Malgré la sensibilité du montage, ceci ne peut s'expliquer par des erreurs expérimentales mais peut provenir du dispositif électrique utilisé ou de faibles associations du naphtalène dans le benzène.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
9,887	5,564	0,439	12,9	2938
8,153	4,815	0,460	13,6	2952
5,495	5,564	0,789	23,2	2938
4,422	6,001	1,057	31,2	2950
7,898	18,78	1,855	54	2911
6,148	18,78	2,380	70	2941
7,084	25,65	2,824	82	2903
4,920	19,60	3,100	90	2903
5,333	25,65	3,752	110	2931
4,453	30,92	5,416	156	2880
8,885	74,20	6,515	186,5	2860
7,131	74,20	8,118	233	2870
6,682	107,72	12,576	355	2823

TABLEAU N° 28 : Cryométrie de solutions benzéniques de naphthalène.

III.- Etude cryométrique des trichlorures monoalcanoates de titane

Compte tenu de la sensibilité de l'appareil, les trichlorures monoalcanoates de titane sont suffisamment solubles dans le benzène pour permettre la réalisation des mesures cryométriques.

1/ Mode opératoire : Les mesures ont été réalisées avec des substances fraîchement préparées (la dissolution est plus rapide). Ces substances sont dissoutes dans le benzène sous courant d'azote afin d'éviter toute hydrolyse. Les solutions obtenues sont conservées en ampoules scellées. La composition du mélange est déterminée grâce à un dosage potentiométrique des chlorures après hydrolyse de l'une de ces ampoules. A partir d'une composition donnée, on fait varier la concentration en soluté par addition de quantités croissantes de benzène pur.

2/ Résultats expérimentaux :

a/TiCl₃CH₃COO : La solubilité du trichlorure monoacétate forme A (préparé à température ordinaire) dans le benzène n'est suffisante pour faire des mesures que s'il est fraîchement préparé. Même dans ces conditions, nous n'avons pas pu obtenir de concentrations supérieures à 25 mg de soluté par gramme de benzène.

Les mesures sont données dans le tableau N° 29 et permettent de tracer la courbe correspondante $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ (figure 25). Le trichlorure monoacétate forme B n'a pas été étudié du fait de sa quasi insolubilité dans le benzène.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_0 de la solution $m_0 \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_0}$
8,826	13,143	0,698	18	2579
7,068	13,143	0,872	21,6	2477
12,252	25,666	0,982	21,8	2220
8,736	25,666	1,377	30,4	2208
6,978	25,666	1,725	37,3	2163
5,220	25,666	2,305	48,8	2116
12,693	76,818	2,838	56,4	1987
8,298	76,818	4,341	81,3	1873
6,540	76,818	5,508	101,8	1848
9,561	131,25	6,437	116	1803
4,782	76,818	7,533	134	1780
7,803	131,25	7,887	138,3	1753
6,924	131,25	8,889	153,3	1725
6,045	131,25	10,18	174,3	1712
5,166	131,25	11,914	199,6	1675

TABLEAU N° 29 : Cryométrie de solutions benzéniques de TiCl₃CH₃COO forme A.

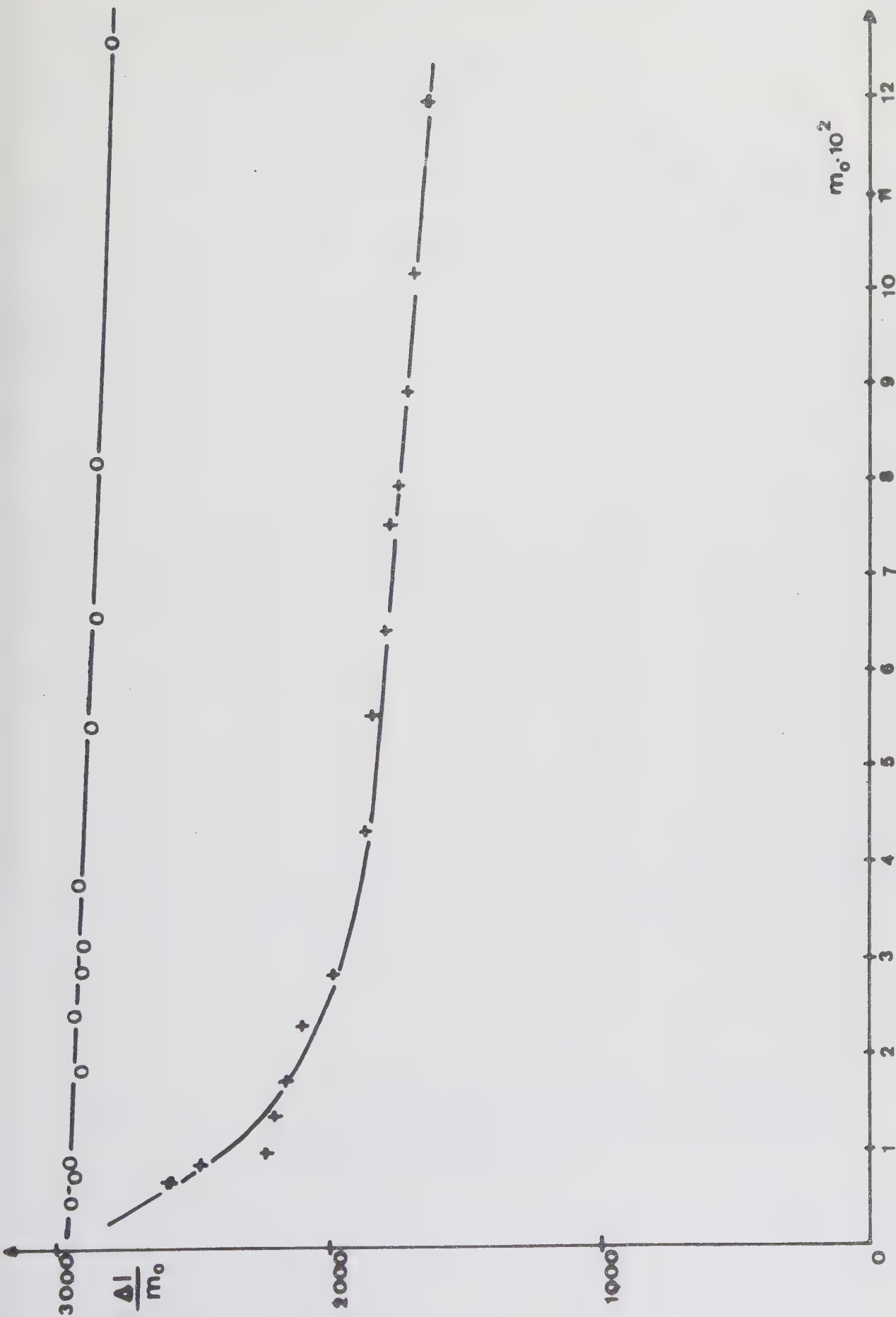


Figure N° 25 : Tracé des courbes $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$. O Solutions benzéniques de naphthalène
 + Solutions benzéniques de trichlorure monoacétate de titane

b/ $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ - Comme pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, la solubilité du trichlorure monopropionate de titane n'est suffisante que s'il est fraîchement préparé. Les mesures sont données dans le tableau 30.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
12,807	16,341	0,561	15,8	2816
12,140	15,723	0,570	14,8	2600
8,412	16,341	0,855	21,4	2509
8,407	17,078	0,894	23,7	2650
6,654	16,341	1,080	26,3	2435
10,490	32,325	1,356	33	2420
11,475	40,04	1,535	36	2345
12,518	54,18	1,904	41,7	2190
9,002	54,18	2,648	54,5	2069
7,244	54,18	3,291	64	1945
5,486	54,18	4,345	84,5	1899
13,045	165,356	5,577	101,5	1820
9,530	165,356	7,635	132,5	1735
7,772	165,356	9,362	156,5	1672
6,014	165,356	12,09	197,5	1633

TABLEAU N° 30 : Cryométrie de solutions benzéniques de trichlorure
monopropionate de titane.

c/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$:

La solubilité dans le benzène peut être très importante

Les mesures sont données dans le tableau 31.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
6,178	6,204	0,416	12,2	2930
10,849	19,40	0,741	17	2295
7,330	19,40	1,096	23,9	2180
5,575	19,40	1,440	30,2	2097
12,564	49,744	1,640	34,8	2122
9,048	49,744	2,277	46,5	2042
7,290	49,744	2,827	55,2	1952
5,532	131,175	3,725	69,2	1858
12,349	131,175	4,40	79,7	1811
8,833	131,175	6,152	106,7	1734
7,075	131,175	7,681	129,7	1688
5,317	180,179	10,22	167,2	1636
5,79	180,179	12,89	206	1600
4,911	180,179	15,2	245	1611
4,032	180,179	18,515	288	1555

TABLEAU N° 31 : Cryométrie de solutions benzéniques de trichlorure monobutyrate
de titane.

a/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$: Comme pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ la solubilité peut être très importante. Les mesures sont données dans le tableau ci-dessous.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
13,008	21,849	0,696	18,5	2658
8,613	21,849	1,051	27,5	2616
6,858	21,849	1,32	33	2500
5,103	21,849	1,774	40	2254
8,558	58,816	2,847	57,7	2028
6,803	58,816	3,582	72,5	2023
11,396	106,355	3,866	76	1965
7,880	106,355	5,592	103	1840
6,122	106,355	7,198	127	1765
4,364	106,355	10,097	168	1664
8,889	219,544	10,233	171	1672
7,131	219,544	12,755	210	1645
6,252	219,544	14,549	237	1629
6,573	219,544	16,929	272	1606

TABLEAU N° 32 : Cryométrie de solutions benzéniques de trichlorure
monoisobutyrate de titane.

e/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}$:

La solubilité de ce composé est nettement inférieure à celle de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ et de $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ mais beaucoup plus importante que pour $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

Les mesures sont données dans le tableau ci-dessous :

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
5,85	6,513	0,436	11,7	2684
11,496	23,919	0,814	21,7	2666
7,101	23,919	1,32	31,4	2381
5,343	23,919	1,75	40	2282
9,413	64,5	2,682	56,2	2095
7,655	64,5	3,299	61,2	1855
5,897	64,5	4,283	78,2	1826
5,018	64,5	5,03	90,4	1796
11,877	208,36	6,869	122,7	1786
10,119	208,36	8,060	164	1720
8,361	208,36	9,758	178	1682
6,603	208,36	12,356	200	1620
5,724	208,36	14,253	230	1615
4,845	208,36	16,840	272	1615

TABLEAU N° 33 : Cryométrie de solutions benzéniques de trichlorure monopivalate
de titane.

Les tableaux (30) (31) (32) (33) permettent de tracer les courbes $\frac{\Delta l}{m_o} = f(m_o)$ pour chacun des quatre TiCl_3RCOO .

La figure 26 indique que les quatre courbes sont confondues et identiques à celle tracée pour $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ (figure 25). Ces résultats permettent de conclure qu'en solutions benzéniques, les trichlorures mono-alcanoates étudiés se comportent de la même manière.

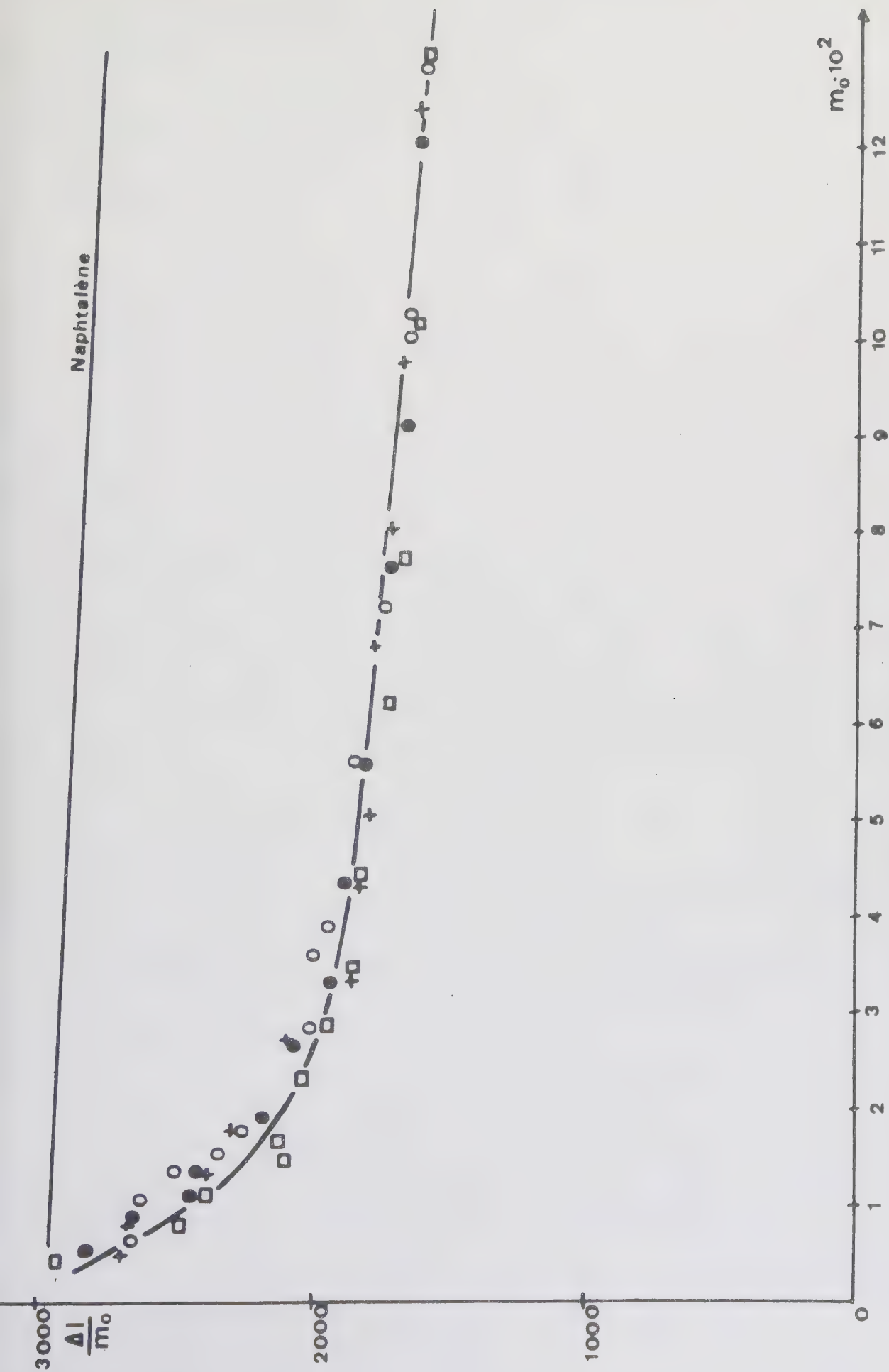


Figure N° 26 : Tracé des courbes $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ pour des solutions benzéniques de :

- $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
- $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$
- $\text{TiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$
- + $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$

3/ Interprétation de la courbe unique $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ obtenue pour les cinq trichlorures monoalcanoates.

Pour une concentration donnée, soit m_0 la molalité calculée en assimilant la masse molaire à la masse formulaire de TiCl_3RCOO , et m la molalité réelle de la solution, l'abaissement cryométrique observé est Δl . On observerait un abaissement Δl_0 si la molalité réelle était m_0 .

$$\Delta l_0 = Q m_0 \quad \text{et} \quad \Delta l = Q' m$$

Q est la valeur de $\frac{\Delta l_0}{m_0}$ pour une solution de molalité m_0 calculée dans l'hypothèse d'un soluté sous forme monomère (cas du naphthalène).

Q' est la valeur de $\frac{\Delta l}{m}$ pour une solution de molalité réelle m , sa molalité serait m_0 si le soluté était sous forme monomère. D'après la courbe d'étalonnage, Q et Q' , sont, en toute rigueur, différents puisqu'ils ne se rapportent pas à une même molalité. Pourtant nous assimilerons la valeur de Q' à celle de Q , car Q décroît très peu lorsque m_0 augmente et les résultats expérimentaux obtenus permettent de faire cette approximation.

Il en résulte que si les trichlorures monoalcanoates de titane se trouvaient sous forme de monomères TiCl_3RCOO dans le benzène $m_0 = m$, $\Delta l = \Delta l_0$ et la courbe $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ serait confondue avec celle tracée pour le naphthalène. Si TiCl_3RCOO est dissocié en solution benzénique, la molalité réelle m est supérieure à m_0 ; nous aurons $\Delta l > \Delta l_0$ et la courbe $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ est située au-dessus de la courbe tracée pour le naphthalène,

$$\text{car} \quad \frac{\Delta l}{m_0} > \frac{\Delta l_0}{m_0}$$

Par contre, si TiCl_3RCOO est associé en solution benzénique, la molalité réelle m est inférieure à m_0 , $\Delta l < \Delta l_0$, $\frac{\Delta l}{m_0} < \frac{\Delta l_0}{m_0}$ et la courbe $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ se trouve placée en dessous de la courbe tracée pour le naphthalène.

Les figures 25 et 26 permettent de dégager deux résultats :

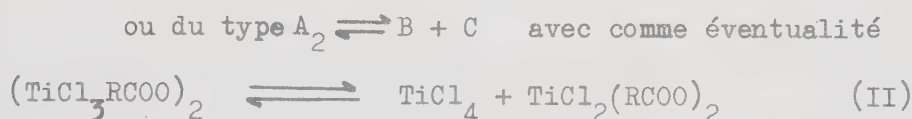
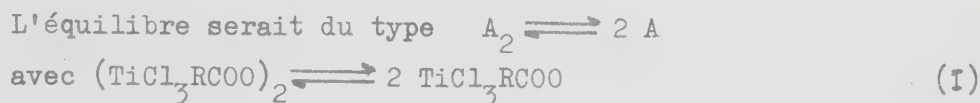
1/ Les valeurs $\frac{\Delta l}{m_0}$ toujours inférieures aux valeurs $\frac{\Delta l_0}{m_0}$

indiquent que les valeurs m sont plus faibles que celles de m_0 et qu'il existe des associations des motifs $(\text{TiCl}_3\text{RCOO})$ en solution benzénique.

2/ La fonction $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ varie de façon importante avec la concentration. Pour des fortes concentrations, $\frac{\Delta l}{m_0}$ tend vers les valeurs Q déduites de la courbe d'étalonnage.

A dilution infinie, il est logique de penser que $\frac{\Delta i}{m_0}$ tend vers Q_{lim} mais l'incertitude des mesures dans ce domaine ne permet pas d'être catégorique.

La conclusion de cette étude permet d'envisager une forme dimère $(TiCl_3RCOO)_2$ en solution concentrée et une forme monomère $TiCl_3RCOO$ en milieu dilué. Il ne faut toutefois pas écarter la possibilité de dissociation du dimère en deux particules différentes de $TiCl_3RCOO$.



L'expression de la constante de dissociation K serait identique dans les deux cas I et II et nous avons tenté de déterminer cette constante à partir de la courbe $\frac{\Delta i}{m_0} = f(m_0)$. Les valeurs calculées pour K ne sont pas constantes et nous devons conclure à des mécanismes plus complexes. Parmi les hypothèses, on peut envisager une ionisation possible du soluté, ce qui donnerait une limite pour $\frac{\Delta i}{m_0}$ supérieure à Q_{lim} quand m_0 tend vers 0. Des mesures conductimétriques permettraient de conclure, mais elles ne sont pas réalisables pour des concentrations aussi faibles avec une précision suffisante.

Nous avons entrepris une étude spectrale infrarouge des trichlorures monoalcanoates de titane dissous dans le benzène. Nous utilisons des concentrations du même ordre de grandeur que celles des solutions les plus concentrées étudiées en cryométrie. Le tableau 34 permet de comparer les résultats obtenus avec ceux enregistrés pour les mêmes substances en suspension dans le nujol ou le fluorolube.

Les spectres d'absorption infrarouges enregistrés pour les solutions benzéniques sont pratiquement identiques à ceux réalisés sur les solides en suspension dans le nujol et le fluorolube. On retrouve en particulier trois bandes intenses aux voisinages de 1600, 1500 et 1400 cm^{-1} . Ces absorptions avaient été notées à 1600, 1495 et 1395 cm^{-1} pour les trichlorures monoalcanoates de titane sous forme solide. On note toutefois que la mise en solution (benzène) s'accompagne pour ces trois bandes d'un déplacement d'environ 20 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'ondes (exception faite pour les composés $TiCl_3CH_3CH_2CH_2COO$ et $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$).

TiCl ₃ CH ₃ COO				TiCl ₃ C ₂ H ₅ COO				TiCl ₃ CH ₃ CH ₂ COO				TiCl ₃ (CH ₃) ₂ CHCOO				TiCl ₃ (CH ₃) ₃ COO			
Solide	En solution dans C ₆ H ₆			Solide	En solution dans C ₆ H ₆			Solide	En solution dans C ₆ H ₆			Solide	En solution dans C ₆ H ₆			Solide	En solution dans C ₆ H ₆		
	Nombre	d'ondes (cm ⁻¹)	Int.		Nombre	d'ondes (cm ⁻¹)	Int.		Nombre	d'ondes (cm ⁻¹)	Int.		Nombre	d'ondes (cm ⁻¹)	Int.		Nombre	d'ondes (cm ⁻¹)	Int.
1605	F	1630	F	1600	F	1610	F	1620	F	1615	F	1590	F	1610	F	1605	F	1600	F
1490	FF	1530	F	1495	F	1510	F	1525	F	1520	F	1495	F	1510	F	1500	F	1490	F
1395	F	1410	F	1415	m	1400	m	1400	F	1410	F	1410	F	1405	F		1410	F	F
1360	f	1340	m	1350	m	1360	f		m		M	1360	f	1360	M	1355	m	1360	M
1180	f			1300	f	1280	m	1305	f	1310	M	1290	m	1285	f	1225	f	1220	F
1010	m	1010	f	1175	m	1080	M	1200	f	1200	f	1170	f			1030	f		
955	f			1080	m			1090	f	1095	m	1095	M						
750	M	730	f	795	m	800	M		m	950	m	800	f	930	f	780	f	785	f
665	m			650	M			740	m			750	M	750	f	750	f	745	f
615	M	610	f																
590	f					590	M			590	F	595	m	595	M	580	f	595	M
555	f	560	f	560	m											560	f	550	f
490	M	490	M	500	m	490	M	495	f	490	F	495	M	490	M	495	f	490	M
430	M	435	M	430	M	435	M	440	M	435	F	440	M	440	M	440	M	440	M
400	M	395	M	400	M	395	M	400	M	385	F	400	M	395	M	405	M	395	M

Tableau N° 34 : Etudes spectrales infrarouges des trichlorures monoalcanoates de titane sous forme solide et en solution dans le benzène.

Nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de modifications fondamentales des liaisons présentes dans les solides au cours de leur dissolution.

CONCLUSION :

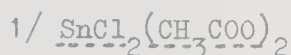
Pour les trichlorures monoalcanoates de titane, il faut retenir la présence de particules dimères en solutions benzéniques du type $(\text{TiCl}_3\text{RCOO})_2$ pour les concentrations les plus élevées. Jusqu'à présent, nous ne pouvons pas caractériser les particules résultant de la dissociation de ce dimère par dilution.

Une étude cryométrique des dichlorures dialcanoates de titane nous aurait sans doute fourni des éléments de discussion, mais malheureusement ces produits sont insolubles dans le benzène.

IV.- ETUDE CRYOMETRIQUE DES SOLUTIONS BENZENIQUES DES DICHLORURES DIALCANOATES

D'ETAIN.

L'appareil, le mode opératoire ainsi que l'étalonnage réalisé à l'aide de solutions benzéniques de naphthalène sont identiques à ce qui a été décrit précédemment en I et II. Nous appellerons m_o la molalité de la solution calculée pour le soluté supposé sous forme monomère (ici particules $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$).



Ce composé est très peu soluble dans le benzène; nous partons d'une solution saturée et nous procédons par dilutions. Deux mesures ont été réalisées :

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
5,570	12,04	0,69	19,8	2869
7,420	12,04	0,527	15,5	2941

Nous verrons plus loin que ces mesures sont en accord avec les résultats obtenus pour les autres dichlorures dialcanoates d'étain malgré l'imprécision due à la très faible solubilité.



La solubilité reste faible mais permet d'atteindre une molalité de $4,5 \cdot 10^{-2}$.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
7,152	9,224	0,384	9,7	2526
5,398	9,224	0,509	14	2745
10,469	21,096	0,600	15,7	2617
6,547	19,15	0,871	23,7	2720
4,789	19,15	1,191	31,3	2628
5,861	29,029	1,475	39	2644
11,931	63,929	1,596	41	2570
8,415	63,929	2,263	59	2607
6,663	63,929	2,858	74,5	2607
4,911	63,929	3,877	102	2630

TABLEAU N° 35 - Cryométrie de solutions benzéniques de dichlorure dipropionate d'étain

3/ $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ La solubilité de cette substance dans le benzène permet d'obtenir des molalités de $8 \cdot 10^{-2}$.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
9,084	27,439	0,83	24	2891
11,283	48,071	1,172	33	2816
5,573	27,439	1,354	37,5	2775
7,773	48,071	1,701	46	2704
10,178	69,661	1,883	50	2658
6,019	48,071	2,196	59,5	2710
5,786	69,661	3,311	89	2688
11,754	144,35	3,377	90,6	2682
8,244	144,35	4,816	127	2638
6,489	144,35	6,117	163	2664
4,738	144,35	8,379	222,4	2654

TABLEAU N° 36 : Cryométrie de solutions benzéniques de dichlorure dibutyrate d'étain.

4/ $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2$ La solubilité de ce composé est un peu inférieure à celle du dichlorure dibutyrate d'étain.

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
10,368	12,219	0,324	9,4	2901
6,858	12,219	0,49	13,7	2795
12,578	43,522	0,952	26,3	2763
8,183	43,522	1,463	40	2735
6,429	43,522	1,862	51,5	2766
12,919	107,493	2,288	63,7	2785
10,971	93,305	2,339	61	2608
7,457	93,305	3,44	91	2642
5,701	93,305	4,501	119	2640
5,016	107,493	5,894	157,5	2672
3,945	93,305	6,504	171	2630

TABLEAU N° 37 : Cryométrie de solutions benzéniques de dichlorure di-isobutyrate d'étain



La solubilité de ce composé dans le benzène est très faible, de l'ordre de 4,6 mg par gramme. Comme pour $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ nous donnerons les trois mesures effectuées sans essayer de tracer la courbe $\Delta l / m_o = f(m_o)$

masse de solvant en g	masse de soluté en mg	molalité m_o de la solution $m_o \cdot 10^2$	Δl en mm	$\frac{\Delta l}{m_o}$
12,118	28,015	0,614	19,6	3190
7,722	28,015	0,963	27,5	2854
5,969	28,015	1,246	36	2887

Ces valeurs sont tout à fait en accord avec les résultats enregistrés précédemment pour les autres dichlorures dialcanoates d'étain.

Les différentes courbes $\Delta l / m_o = f(m_o)$ ont une allure très comparable à celle correspondant au naphthalène mais toutes situées légèrement en dessous de celle-ci (figure 27). Ce résultat laisse prévoir que les dichlorures dialcanoates sont sous forme monomère très faiblement associé en solutions benzéniques.

Nous pouvons donner assez facilement un ordre de grandeur de ce degré d'association.

Pour une concentration donnée en dichlorure dialcanoate d'étain nous appellerons m_o la molalité calculée en assimilant la masse molaire à la masse formulaire $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$ et m la molalité réelle.

L'abaissement cryométrique observé est Δl . On enregistrerait un abaissement Δl_o si la molalité réelle était m_o .

$$\Delta l_o = Q m_o \quad \text{et} \quad \Delta l = Q' m$$

Q est la valeur de $\frac{\Delta l_o}{m_o}$ pour une solution de molalité m_o calculée dans l'hypothèse d'un soluté sous forme monomère (cas du naphthalène).

Q' est la valeur de $\frac{\Delta l}{m}$ pour une solution de molalité réelle m qui correspondrait à une molalité m_o en considérant le soluté sous forme monomère. En toute rigueur, Q et Q' sont différents puisqu'ils ne se rapportent pas à la même molalité. Comme dans l'étude des trichlorures monoalcanoates, nous assimilerons la valeur de Q' à celle de Q , car Q décroît très peu lorsque m_o augmente dans le cas du naphthalène (soluté sous forme monomère).

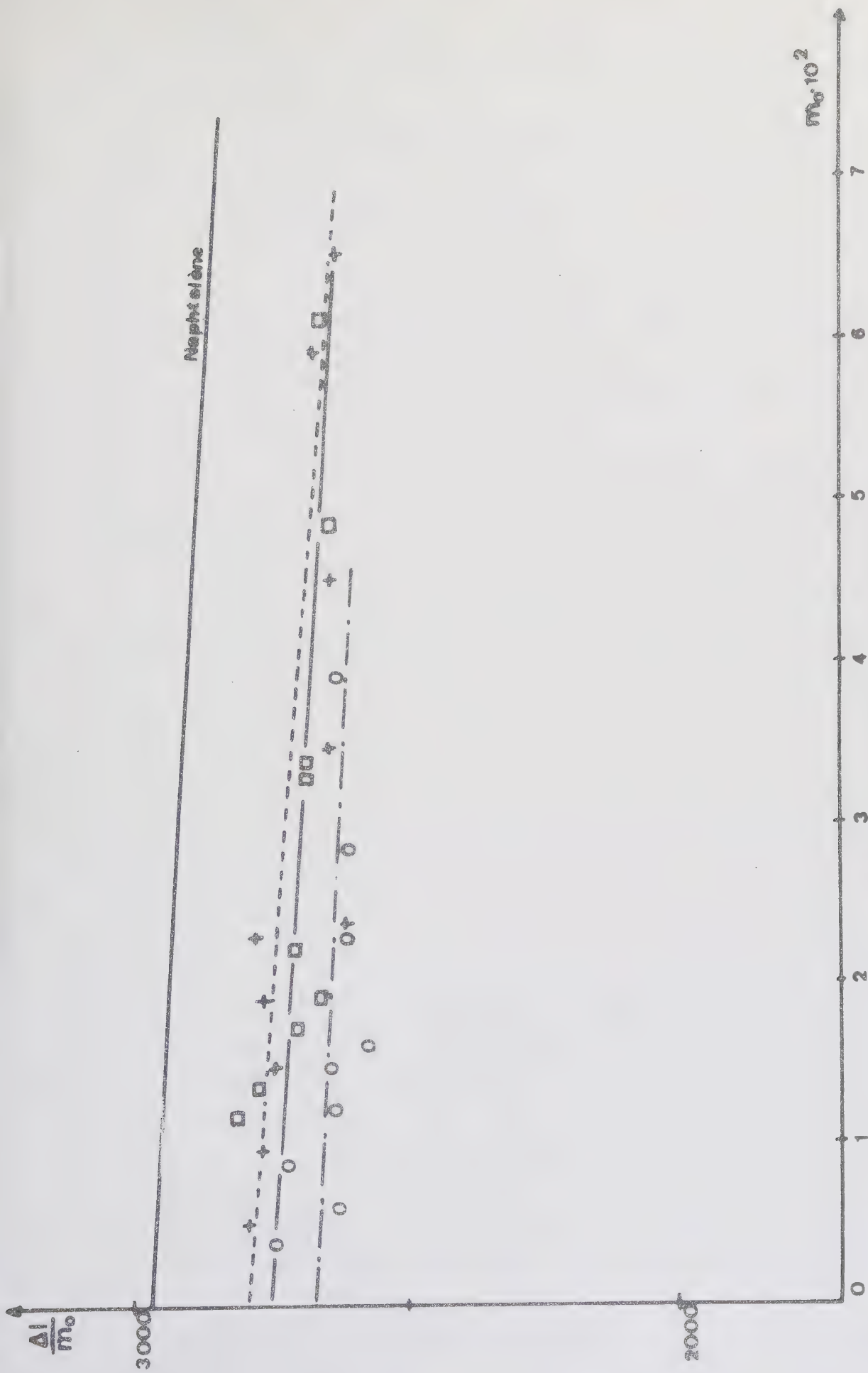


Figure N° 27 : Tracé des courbes $\frac{\Delta l}{m_0} = f(m_0)$ pour des solutions benzéniques de :

○ $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ - Courbe ———, □ $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ - Courbe ———
 + $\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$ - Courbe - - - - -

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de faire cette approximation.

L'approximation précédente étant faite on obtient :

$$\frac{m_o}{m} = \frac{\Delta l_o}{\Delta l} = \frac{\Delta l_o / m_o}{\Delta l / m_o}$$

Les valeurs du rapport $\frac{m_o}{m}$ donnent directement le taux d'association ou de dissociation du soluté considéré.

Si $m > m_o$ le soluté est dissocié en solution et $\frac{m_o}{m} < 1$
Par contre, si $m < m_o$, $\frac{m_o}{m} > 1$

Les valeurs de $\frac{m_o}{m}$ supérieures à l'unité caractérisent des phénomènes d'association, celles inférieures à l'unité des phénomènes de dissociation.

Pour chaque concentration, il est possible de déterminer le rapport $\frac{m_o}{m}$; la valeur correspondante de $\frac{\Delta l}{m_o}$ est obtenue à partir de la courbe $\frac{\Delta l}{m_o} = f(m_o)$ tracée dans le cas du dichlorure dialcanoate d'étain envisagé et celle de $\frac{\Delta l_o}{m_o}$ à partir de la courbe $\frac{\Delta l}{m_o} = f(m_o)$ tracée dans le cas du naphthalène.

Nous déterminerons les valeurs du rapport $\frac{m_o}{m}$ à dilution infinie (tableau N°38) pour les composés $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$, $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ et $\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$.

Substance	$\frac{\Delta l}{m_o}$ limite	$\frac{\Delta l_o}{m_o}$ limite	$\frac{m_o}{m}$
$\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	2670	2980	1,116
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	2750	2980	1,083
$\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$	2790	2980	1,068

TABLEAU N° 38 : Détermination du rapport $\frac{m_o}{m}$ à dilution infinie

CONCLUSION :

Pour les trois substances, les valeurs de $\frac{m_o}{m}$ sont légèrement supérieures à un. On en conclut l'existence de phénomènes d'association peu importants. La plus grande partie du soluté se trouve sous forme de monomères en solutions benzéniques.

Malgré l'imprécision des mesures effectuées avec $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$, nous pouvons conclure que le comportement de ces deux substances est comparable à celui des autres dichlorures dialcanoates d'étain. Les valeurs de $\frac{\Delta 1}{m_o}$ obtenues dans ces deux cas sont en accord avec les résultats enregistrés au cours des trois autres études.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans les études des alkyles alcanoates d'étain. Les composés $\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ avec $\text{R} = \text{CH}_3$, C_3H_7 et C_4H_9 se présentent sous forme monomère très légèrement associé dans le benzène (60)(61). Il en est de même pour le composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClSn}(\text{CH}_3\text{COO})$ en solutions benzéniques (62). D'autre part, par des mesures de tension de vapeur, PERUZZO et ses Coll. (63) ont montré que des triméthyles monoalcanoates d'étain se trouvaient principalement sous forme de particules monomères en solution chloroformique et que le taux d'association de ces particules était d'environ 1,2.

CHAPITRE VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ACTION
DES ACIDES ORGANIQUES SUR LES TETRACHLORURES DE TITANE ET D'ETAIN.

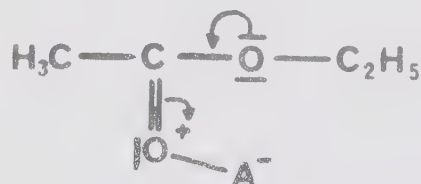
Nous avons vu précédemment que, par action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain, il était possible de préparer les dichlorures dialcanoates d'étain suivant la réaction :



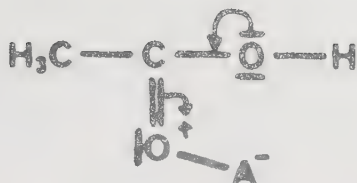
En réalité ceci ne représente qu'un bilan global, la réaction ayant lieu en deux temps avec, comme étape intermédiaire, la formation du composé $\text{SnCl}_4, 2 \text{RCOOH}$.



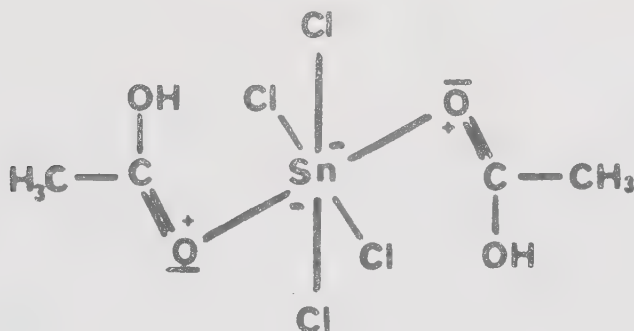
L'équation (I) correspond à une addition du coordinat RCOOH sur l'acide de Lewis SnCl_4 , la molécule d'acide organique pouvant être donneuse d'électrons au niveau des deux atomes d'oxygène du groupement COOH . La réaction (I) est comparable à celle qui correspond à l'addition des esters (RCOOR') sur les acides de Lewis. La création des liaisons de coordination est obtenue grâce à l'apport des électrons des atomes d'oxygène du groupement CO ou du groupement OR' . LAPPERT (64) et (65) d'une part, ZACKRISSON et LINDQVIST (66) d'autre part ont établi par étude spectrale infrarouge que ce sont les électrons de l'atome d'oxygène de CO qui interviennent pour établir la liaison avec l'accepteur. Leurs études portent sur l'action de l'acétate d'éthyle sur les acides de Lewis (A) suivants : AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , SnBr_4 et TiCl_4 .



Dans le même travail, ZACKRISSON et LINDQVIST (66) tentent de faire un rapprochement entre les résultats trouvés ci-dessus et ceux enregistrés avec les composés d'addition formés par action de l'acide acétique sur SbCl_5 et SnCl_4 : $\text{SbCl}_5, \text{CH}_3\text{COOH}$ et $\text{SnCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{COOH}$. L'étude spectrale de ces substances permet aux auteurs de conclure que, comme pour les esters, ce sont les électrons de l'oxygène du groupement $\text{C}=\text{O}$ qui participent à la formation de la liaison avec l'acide de Lewis (A).

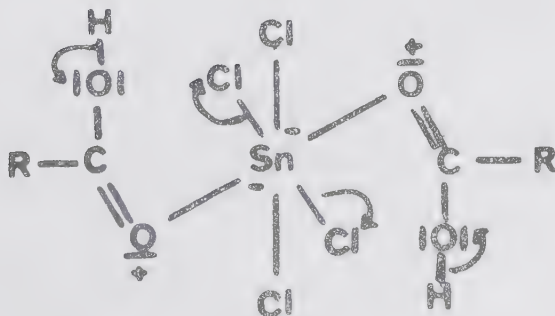


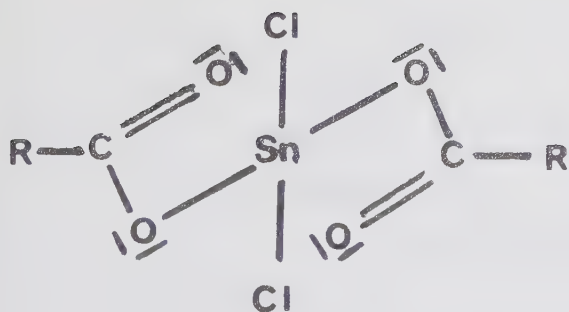
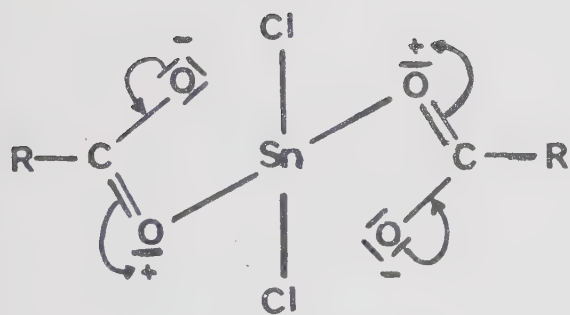
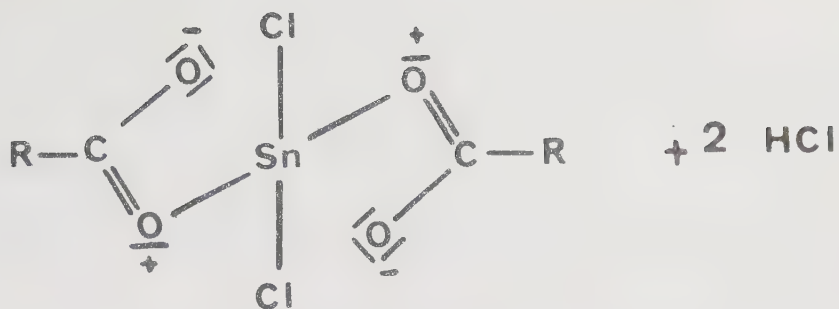
Ils observent d'autre part que SbCl_5 est un acide plus fort que SnCl_4 .
Leurs résultats nous amènent à proposer pour le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$,
la configuration suivante :



Nous admettrons que pour les autres acides organiques envisagés, les
composés $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{RCOOH}$ sont du même type.

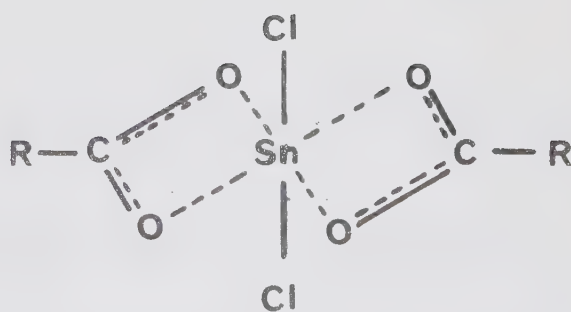
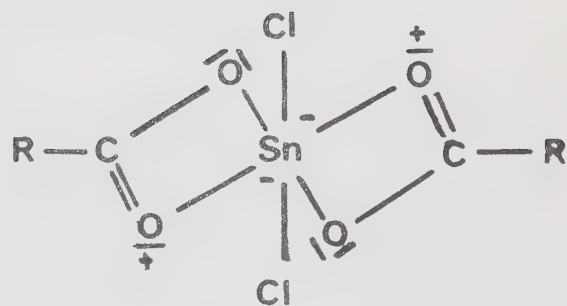
Dans le schéma ci-dessous, la position des deux molécules CH_3COOH
est arbitraire car nous ne savons pas si le complexe d'addition est cis ou
trans. Deux mécanismes peuvent être proposés pour le passage au dérivé de
substitution.





Configuration (I)

Dérivé disubstitué $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$ avec une coordination de 4 pour l'étain



Configuration (II)

Dérivé disubstitué $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$ avec une coordination de 6 pour l'étain.

Pour les dichlorures dialcanoates d'étain, il est donc possible d'envisager pour l'étain une coordinence de 4 ou de 6.

Dans l'hypothèse d'une coordinence de 4, ces composés continueraient de jouer le rôle d'acide de Lewis, l'action des acides organiques conduisant à une nouvelle réaction d'addition suivant le schéma :



L'élimination de chlorure d'hydrogène permettrait de former un nouveau dérivé de substitution. Les résultats expérimentaux sont contraires à cette hypothèse. Par action d'un grand excès d'acide sur SnCl_4 , seuls les dérivés disubstitués $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$ peuvent être obtenus.

Nous sommes amené à retenir comme plus probable, la configuration pour laquelle la coordinence de l'étain est de six et où les groupements COO sont bidentés. Les résultats de l'action des coordinats (2^e partie) est en accord avec cette hypothèse.

Par analogie avec ce qui a été dit à propos de l'action des acides organiques sur SnCl_4 , nous considérons que les composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{RCOOH}$ constituent le premier stade de la réaction des acides RCOOH sur TiCl_4 en notant toutefois que ces composés n'ont pas été isolés. L'acidité selon Lewis du tétrachlorure de titane étant comparable à celle du tétrachlorure d'étain, nous pensons que dans la formation du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{RCOOH}$ ce sont les oxygènes des groupements $\text{C}=\text{O}$ qui sont les donneurs. Le passage aux dichlorures dialcanoates de titane se ferait ~~suivant~~ suivant le même mécanisme que pour les composés de l'étain.

Comme pour les dichlorures dialcanoates d'étain, les configurations (I) (coordinence 4) et II (coordinence 6) peuvent être proposées pour les dichlorures dialcanoates de titane.

Les résultats expérimentaux de l'action d'un excès d'acide acétique sur le tétrachlorure de titane nous donnent des arguments en faveur de l'une de ces configurations.

1^o/ Action de CH_3COOH en grand excès sur TiCl_4 à température ordinaire.

Dans ces conditions, nous avons vérifié que la substitution s'arrêtait à la formation de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. PANDE et MEHROTRA (18) avaient déjà signalé ce résultat.

2^o/ Chauffage à reflux d'un mélange formé par TiCl_4 et un grand excès d'acide acétique.

Le produit solide isolé est blanc. Après purification et séchage, sous vide, il a été analysé. Les résultats obtenus sont comparables à ceux de PANDE et MEHROTRA (18).

	% Ti	% Cl	% CH ₃ COO
PANDE ET MEHROTRA	20,56		76,4
Nos résultats	20,9	0,3	57,6

La substance ainsi préparée ne contient plus de chlore. PANDE et MEHROTRA pensent qu'il s'agit du composé $0 \left[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \right]_2$ dans lequel

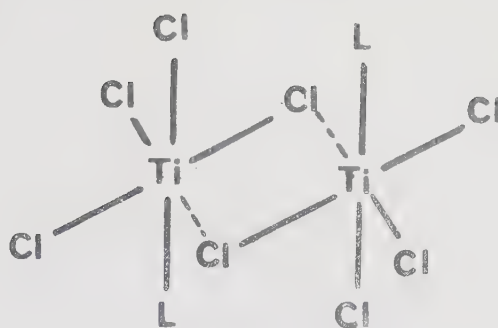
$$\% \text{ Ti} = 20,55 \quad \% \text{ CH}_3\text{COO} = 76$$

Nous avançons l'hypothèse qu'il se forme plus vraisemblablement des mélanges de composés renfermant des quantités différentes d'oxygène et de groupements acétates.

Nous retiendrons que la formation de ces composés ne correspond pas à une simple réaction de substitution. Il n'est pas possible d'obtenir par action de l'acide acétique sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ une nouvelle substitution d'un groupement acétate à un atome de chlore. La réaction est plus complexe.

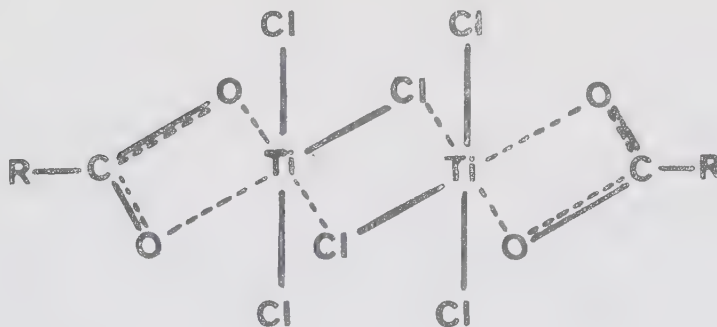
Nous retenons donc pour les dichlorures dialcanoates de titane une configuration du type (II) pour laquelle la coordinence du titane est de six.

Le mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation des trichlorures monoalcanoates de titane est absolument comparable à celui qui précède à condition de n'envisager que la participation d'une mole d'acide par mole de TiCl_4 . On obtient pour ces composés une coordinence de cinq pour le titane en ne considérant que le motif monomère TiCl_3RCOO et en admettant une structure bidentée pour le groupement COO. Les trichlorures monoalcanoates de titane sont donc à rapprocher des complexes d'addition du type $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ dans lesquels la coordinence formelle du titane est de cinq. Il est possible d'envisager pour ces composés une structure dimère à l'état solide. Deux ponts chlore entre les atomes de titane introduisent une coordinence de six. Ceci a été vérifié au cours de la détermination de la structure des composés $(\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3)_2$ (67), $(\text{TiCl}_4, \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (68) et $(\text{TiCl}_4, \text{NCCOOC}_2\text{H}_5)_2$ (69).



Configuration des composés $(\text{TiCl}_4, \text{L})_2$ avec $\text{L} = \text{POCl}_3, \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
et $\text{NCCOOC}_2\text{H}_5$

Nous pensons que les trichlorures monoalcanoates de titane peuvent avoir une configuration analogue à celle des composés $(\text{TiCl}_4, \text{L})_2$ précédents et nous proposons de ce fait une écriture du type $(\text{TiCl}_3\text{RCOO})_2$. Ceci est en accord avec les résultats des mesures cryométriques réalisées au chapitre V (particules dimères prédominantes en solutions benzéniques de concentration 10^{-1} M):



Configuration possible pour les trichlorures monoalcanoates de titane.

Nous examinerons dans le chapitre qui suit au cours de l'étude des spectres d'absorption infrarouge des trichlorures monoalcanoates de titane si cette configuration peut être retenue.

CHAPITRE VII - ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE DES CHLORURES ALCANOATES DE TITANE ET D'ETAIN DECRIIS AUX CHAPITRES I ET II. CONFIGURATIONS POSSIBLES POUR CES COMPOSES.

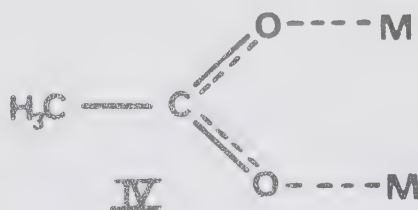
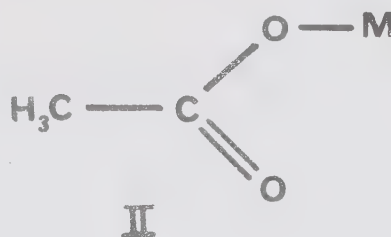
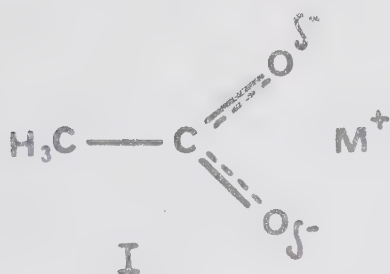
Les tableaux (39) (40) (41) permettent de comparer les différentes bandes d'absorption des trois sortes de composés ainsi que les attributions qui ont pu être déduites de l'étude qui suit.

Dans tous les spectres d'absorption infrarouge des composés étudiés nous n'observons pas les bandes caractéristiques des acides organiques (ν_{OH} entre 3500 et 3000 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ aux environs de 1715 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés sur les substances sous forme solide en suspension dans le nujol ou le fluorolube. Nous en concluons que par action des acides organiques sur les tétrachlorures titane et d'étain nous obtenons des composés de substitution.

A/ Etude spectrale infrarouge des groupements COO (vibrations de valence des liaisons carbone-oxygène).

1.- Etude bibliographique des différentes structures des groupements RCOO.

Quatre types de structures sont possibles pour les sels des acides organiques (70).



$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$		$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$		$\text{SnCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$		$\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$		Attributions
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	
1515	F	1580	f	1580	f	1540	f	1575	f	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ δ CH de CH_2 et CH_3 δ CH de CH_3
1465	m	1530	f	1540	f	1515	F	1530	F	
1450	m	1500	F	1500	F	1460	F	1450	F	
1400	F	1460	f	1450	F			1390	F	
		1440	f			1420	F			ν_{CH_2} ν_{CC}
		1400 et 1380	m	1400	F			1260	F	
				1350	f	1315	m			
				1320	f	1290	m			
1050	m	1300	F	1260	m	1160	f			$\delta(\text{COO})$ et $\nu(\text{COO})$ ν SnCl
1020	m			1215	f	1095	F			
		1080	m	1100	F			920	F	
		1020	f			930 et 950	m			
725	F	930	m	890	m			610	F	
685	F			870	f	870	f	705	M	
625	m	810	F	780	f	765	m			
520	f	700	F	745	M	690	M	600	m	
365	F			685	m			560	f	
		520	m	515	f	630	f	370	F	
		370	F	370	F	530	f			
						370	M			

TABLEAU N° 39 : Etude spectrale infrarouge des dichlorures dialcanoates d'étain.

TiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂		TiCl ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂ forme α		TiCl ₂ [(CH ₃) ₃ COO] ₂		TiCl ₂ (CH ₂ ClCOO) ₂		TiCl ₂ (CHCl ₂ COO) ₂		Attributions
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	
1655	FF	1655	FF	1655	FF	1655	FF	1655	FF	ν _{as} (COO) ν _{as} (COO) δ CH de CH ₂ et CH ₃
1550	FF	1525	FF	1520	F	1565	F	1550	F	
		1430	m	1480	m					
1420	F	1405	F	1420	F	1390	F	1390	F	ν _s (COO) δ CH de CH ₃
1370	m	1375	f	1380 et 1365	m					
		1300	m							
		1265	m	1270	f					
1240	f	1240	f	1225 et 1200	m	1250	M	1230 et 1200	m	ν _{CH₃} et ν _{CC}
1045	m	1080	M			960	m	970	m	
1020	m	1020	m	1030	f	920	m			
						800	M	810 et 770	m	ν _{TiO} et ν _{C-Cl}
740	F	725	FF	730	F	730 et 680	m	715 et 660	M	
650	m									
615	f			615	f					δ (COO) et ν (COO)
565	f	580	m	590	f	590	f			
				545	m	550	m			
485	f	485	f	450	M	490	M	460	M	ν _{TiCl}
410	F	410	F	390 Ep.	F	410	M	420	M	
375	f	360	F	360	M	360	M	360	M	

TABLEAU N° 40 : Etude spectrale infrarouge des dichlorures dialcanoates de titane.

TiCl ₃ CH ₃ COO forme A		TiCl ₃ C ₂ H ₅ COO		TiCl ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO		TiCl ₃ (CH ₃) ₂ CHCOO		TiCl ₃ (CH ₃) ₃ CCOO		Attributions	
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Int.		Int.		Int.		Int.			
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Int.	
1605	F	1600	F	1620	F	1590	F	1605	F	ν _{as} (COO)	
1490	FF	1495	F	1525	F	1495	F	1500	F	ν _{as} (COO)	
1395	F	1415	m	1400	F	1410	F	1410	F	ν _s (COO)	
1360	f	1350	m	1305	f	1360	f	1355	m	ν _s CH de CH ₃	
		1300	f			1290	m				
1180	f		m	1250	f	1170	f	1225	f		
		1175	m	1200	f						
1010	m	1080	m	1090	f	1095	M	1030	f	} ν _{CH₃}	
955	f	1010	m							} ν _{CC}	
		855	f					870	f		
750	M	795	m	740	m	800	f	780	f		
665	M	650	M			750	M	750	f	ν _{TiO}	
615	M										
590	f							615	f	} δ (COO) et ν (COO)	
555	f	560	m			595	m	580	f		
490	M	500	m	495	f	495	m	560	f		
430	M	430	M	440	M	440	M	495	f	ν _{TiCl(TiCl₄ libre)}	
400	M	400	M	400	M	400	M	440	M	} ν _{TiCl et ν (COO)}	
								405	M		

TABLEAU N° 41 : Etude spectrale infrarouge des trichlorures monoalcanoates de titane.

La structure I correspond à des composés ioniques. Les deux liaisons carbone oxygène sont équivalentes et intermédiaires entre une simple et une double liaison. Le groupement acétate CH_3COO dans l'acétate de sodium possède ces propriétés. En adoptant pour l'anion acétate la symétrie C_{2v} différents auteurs (71) (72) (73) ont déterminé ses fréquences fondamentales de vibration (tableau N°42).

JONES (71)	WILMSHURST(72)	NAKAMURA(73)	Attributions
			$\nu \text{ CH } \text{sym}$
			$\nu \text{ COO } \text{sym}$
A_1			$\delta \text{ CH}_3 \text{sym}$
			$\nu \text{ C - C}$
			$\delta \text{ COO}$
A_2			torsion C - C
			$\nu \text{ CH } \text{asym}$
			$\nu \text{ CO}_2 \text{asym}$
B_1			$\delta \text{ CH}_3 \text{asym}$
			$r \text{ CH}_3$
			$r \text{ CO}_2$
			$\nu \text{ CH } \text{asym}$
B_2			$\delta \text{ CH}_3 \text{asym}$
			$r \text{ CH}_3$
			$r \text{ CO}_2$

TABLEAU N°42 : Etude spectrale infrarouge de l'anion acétate (nombres d'ondes en cm^{-1}).

Les résultats des déterminations des positions relatives des atomes sont donnés dans le tableau N°43.

	JONES (71)	NAKAMURA (73)
liaisons C - H	1,08	1,09
(Å) C - C	1,50	1,54
C - O	1,27	1,27
angles C - C - O		120
(°) O - C - O	125	120
H - C - H	109,28	109,28

TABLEAU N° 43

Les deux distances carbone-oxygène sont égales et caractérisent des liaisons rigoureusement identiques.

Dans la structure **II**, les deux liaisons carbone-oxygène sont différentes et le groupement RCOO est du type monodenté. On peut citer comme exemples l'acétate de lithium dihydraté (74) et l'acétate de nickel tétrahydraté (75).

Les groupements RCOO jouent le rôle de ~~co~~ordinat bidenté de type chélate dans la structure **III** alors qu'ils servent à établir des ponts entre les deux atomes de métal dans la structure IV.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de composés renfermant des groupements RCOO afin de déterminer les relations possibles entre les absorptions dûes aux fréquences $\nu_{\text{COO asym}}$ et $\nu_{\text{COO sym}}$ et la structure du groupement COO. On appellera $\Delta\nu$ la différence ($\nu_{\text{COO asym}} - \nu_{\text{COO sym}}$). Le passage d'un composé ionique à un composé ayant la structure **II** devrait s'accompagner d'une augmentation de $\Delta\nu$ avec une fréquence $\nu_{\text{COO asym}}$ voisine de 1715 cm^{-1} (ν_{COO} pour l'acide RCOOH). Ce phénomène a été observé par NAKAMOTO (76) au cours de travaux se rapportant à une série de sels métalliques d'acides aminés.

D'autres chercheurs ont tenté de trouver des relations entre les valeurs de $\Delta\nu$ et la nature de l'atome de métal ou la longueur de la chaîne carbonée du groupement RCOO, mais aucune règle générale n'a pu être dégagée.

Récemment, EDWARDS et HAYWARD (77) dans l'étude de différents acétates anhydres et hydratés concluent même que les positions des bandes d'absorption dues aux fréquences $\nu_{\text{COO asym}}$ et $\nu_{\text{COO sym}}$ ne permettent pas à elles seules de déterminer la structure du groupement RCOO.

Cependant, l'étude infrarouge de différents acétates métalliques dont les structures à l'état solide sont connues, a permis à CURTIS (78) de déterminer les positions des bandes d'absorption correspondant aux différents types de groupements COO (schémas I, II, III et IV) (tableau 44).

Composés	Structure du groupement COO	Distance M-O en Å	Réf.	$\nu_{as}(\text{COO})$ Nombre d'ondes (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO})$ Nombre d'ondes (cm^{-1})	Réf.
NaCH_3COO solide	ionique			1578	1414	(79)
NaCH_3COO solution aqueuse				1556	1413	(79)
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_4$	monodenté	2,12	(75)	1520	1413	(78)
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 (\text{H}_2\text{O})_2$	pont symétrique	1,97	(80)	1605	1425	(76)
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$	pont symétrique	1,97	(81)	1639	1489	(76)
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$	bidenté symétrique	2,18	(82)	1550	1430	(78)
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Thiourée) ₂	bidenté symétrique	1,96 et 2,95	(83)	1577	1425	(78)

TABLEAU N° 44 : Etude infrarouge des différentes structures rencontrées pour le groupement CH_3COO .

Les résultats du tableau précédent vont à l'encontre de ce que l'on attendait. CURTIS note pour l'acétate de nickel tétrahydraté une fréquence $\nu_{as}(\text{COO})$ à 1520 cm^{-1} alors qu'EDWARDS (77) donne 1550 cm^{-1} .

La détermination de la structure de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{H}_2\text{O})_4$ a montré (75) que les groupements acétates possédaient la structure II. La présence d'une double liaison $\text{C}=\text{O}$ laissait prévoir une absorption correspondant à ν_{CO} aux environs de 1700 cm^{-1} par comparaison avec le comportement du groupement COOH dans l'acide acétique ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1715 cm^{-1} pour la forme dimère).

Nous retiendrons du tableau (44) que, pour les structures II et III correspondant à des groupements COO monodentés ou bidentés, la fréquence $\nu_{as}(\text{COO})$ est située aux environs de 1560 cm^{-1} alors que pour la structure IV (groupement COO en pont) elle se trouve au dessus de 1600 cm^{-1} .

Dans le même travail, CURTIS (78) utilise les données précédentes pour interpréter les spectres d'absorption infrarouge de divers composés renfermant des groupements acétates (tableau 45).

	Composés	$\nu_{as}(\text{COO})$ Nbre d'ondes (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO})$ Nbre d'ondes (cm^{-1})
1	$[\text{Zn}(\text{dien})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$	1552	1460
2	$[\text{Cu}(\text{dien})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$	1567	1407
3	$[\text{Cu}(\text{dpt})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$	1550	1400
4	$[\text{Ni}(\text{dpt})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$	1545	1415
5	$[\text{Ni}(\text{dpt})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	1530	1444
6	$[\text{Ni}(\text{dpt})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$	1598 et 1575	1420

TABLEAU N°45 : Fréquences des vibrations de valence des groupements COO de quelques composés étudiés par CURTIS.

dien = diéthylènetriamine, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$

dpt = dipropylènetriamine, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$

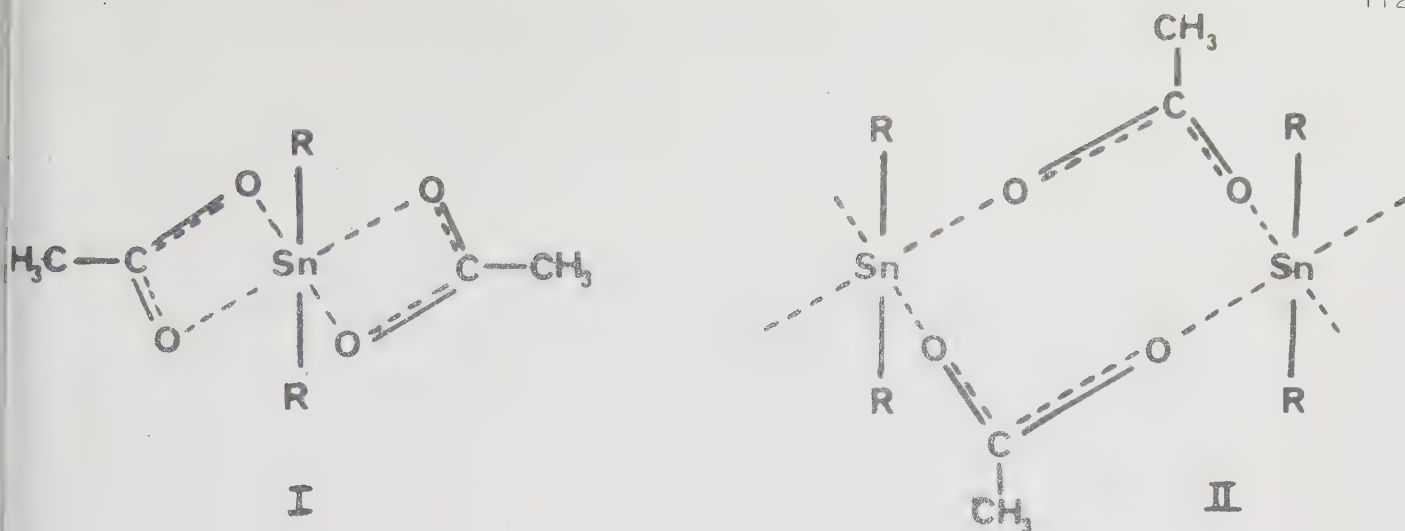
Par déshydratation du composé 4, il est possible d'obtenir les dérivés 5 et 6. CURTIS observe dans le spectre infrarouge du composé 6 trois bandes d'absorption dues aux vibrations du groupement COO. Deux sont attribuées à $\nu_{as}(\text{COO})$ (1598 et 1575 cm^{-1}) et la troisième à $\nu_s(\text{COO})$ (1420 cm^{-1}). L'auteur conclut à la présence de 2 types de groupements acétate monodenté ou bidenté). Les ponts COO formés au cours de la déshydratation permettent d'envisager pour le composé 6 une structure polymère.

La présence de trois bandes d'absorption attribuées à des vibrations $\nu(\text{COO})$ a été aussi notée par d'autres auteurs, en particulier par MAEDA et OKAWARA (61) dans l'étude de composés organométalliques de l'étain du type $(\text{R}_2)\text{Sn}(\text{R}'\text{COO})_2$. Le tableau (46) indique les résultats de l'étude spectrale infrarouge de différents composés $\text{R}_2\text{Sn}(\text{R}'\text{COO})_2$ et l'attribution des bandes faite par les auteurs (61).

Dans le tableau (46) on note pour les quatre composés à l'état solide la présence de deux bandes d'absorption correspondant à $\nu_{as}(\text{COO})$. La mise en solution dans le cyclohexane s'accompagne de la disparition de la bande à 1570 cm^{-1} .

R = CH ₃				R = C ₂ H ₅				R = nC ₃ H ₇				R = nC ₄ H ₉				Attribution
Solide		En solution dans C ₆ H ₁₂		Solide		En solution dans C ₆ H ₁₂		Solide		En solution dans C ₆ H ₁₂		Solide		En solution dans C ₆ H ₁₂		
Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	Nbre d'ondes (cm ⁻¹)	Int.	
1600	F	1607	F	1600	F	1607	F	1605	F	1609	F	1605	F	1609	F	} ν _{as} (COO)
1560	F			1570	F			1570	F							
1438	f	1433	f	1422	f	1425	f	1432	f	1415	f	1425	F	1425	f	
		1405	f			1400	f			1400	f			1400	f	
1374	F	1380	F	1376	F	1378	F	1378	F	1377	F	1380	F	1377	F	} δ CH ₃ } δ (COO)
1334	F	1331	F	1330	F	1331	F	1332	F	1330	F	1333	M	1333	F	
698	F	698	F	679	F	697	F	693	F	695	F	690	F	694	F	
				667	F	685	F	666	F		F					
619	M	622	M	622	M	622	M	622	M	622	M	623	M	622	M	} ν _{as} SnC } ν _s SnC } ν (COO)
571	M	574	M	542	M	542	M									
526	M	528	M	501	M	501	M									
492	f	483	f	492	f	492	f	492	f	491	f	491	f	490	f	
304	F	305	F	302	F	304	F	303	F	304	F	302	F	303	F	} ν _{as} SnC } ν _s SnC } ν (COO)
280	f			280	f			281	f							

TABLEAU N° 46 : Etude infrarouge de quelques dialkyles diacétates d'étain R₂Sn(CH₃COO)₂.



Le schéma (I) correspond à une structure monomère et le schéma (II) à une structure polymère.

La présence de deux bandes $\nu_{as}(COO)$ dans le spectre infrarouge des composés sous forme solide caractèriserait la présence de deux sortes de groupements COO. Les dialkyles diacétates d'étain à l'état solide renfermeraient donc à la fois des groupements acétates bidentés (configuration (I)) et des groupements acétates formant des ponts entre deux atomes d'étain (configuration (II)). Les solutions de ces composés dans le cyclohexane ne renfermeraient que des motifs du type I. Ce dernier résultat est en accord avec des mesures cryométriques qui ont montré d'autre part que les dialkyles diacétates d'étain se présentent sous forme monomère en solution benzénique.

II.- INTERPRETATION DE NOS RESULTATS.

1/ Les dichlorures dialcanoates d'étain.

Les spectres d'absorption infrarouge des cinq dichlorures dialcanoates d'étain sont comparables et présentent un massif mal résolu entre 1550 et 1380 cm^{-1} . Nous situons les vibrations de valence asymétriques et symétriques du groupement COO dans cette région. Il n'y a donc pas de similitude avec les dialkyles diacétates d'étain cités précédemment. L'absence d'absorption dans la région de 1600 cm^{-1} nous indique que ces composés ne renferment pas de groupements COO formant des ponts. D'autre part, la présence de ces substances sous forme monomère dans le benzène a été prouvée par les mesures cryométriques (chapitre V).

La non résolution du massif situé en 1550 et 1380 cm^{-1} ne permet pas de dire si les groupements COO jouent le rôle de coordinaat mono ou bidenté. Toutefois, la configuration proposée au chapitre VI (coordinaat RCOO bidenté et coordinaance de six pour l'étain) n'est pas en désaccord avec les résultats de l'étude infrarouge.

2/ Les dichlorures dialcanoates de titane.

Les vibrations de valence des groupements COO sont comparables pour les cinq dichlorures dialcanoates de titane étudiés comme l'indique le tableau (47).

Composés	ν (COO) Nbre d'ondes (cm^{-1})		
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1655	1550	1430
$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α	1655	1525	1405
$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	1655	1520	1420
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	1655	1565	1390
$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$	1655	1550	1390

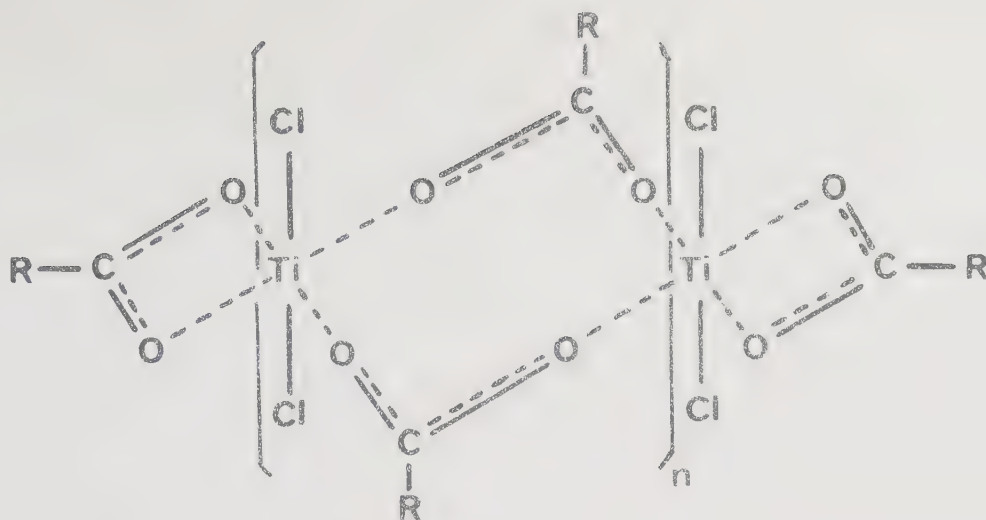
TABEAU N° 47 : Fréquences de vibrations de valence du groupement COO dans les dichlorures dialcanoates de titane.

La présence de trois bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons carbone-oxygène nous conduit à envisager la présence de groupements RCOO jouant des rôles différents.

Par analogie avec les conclusions des travaux cités précédemment, nous attribuons les bandes d'absorption à 1550 et 1655 cm^{-1} aux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: la première caractérisant la présence de groupements COO bidentés, la seconde des groupements COO formant des ponts entre les atomes de titane. La bande à 1400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

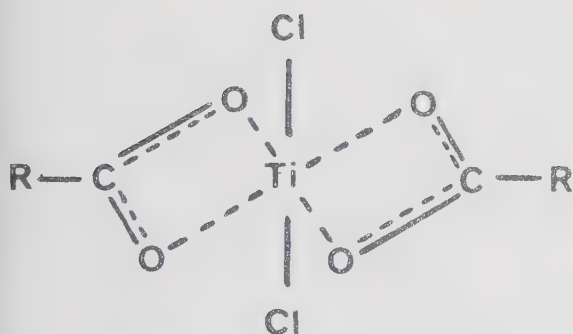
Dans les spectres d'absorption infrarouge du dichlorure diacétate et du dichlorure dipropionate de titane, SCHWARTZ et ses Coll. (30) notent à 1650 cm^{-1} une bande d'absorption qu'ils attribuent à la vibration $\nu(\text{COO})$. Leur interprétation se limite à dire qu'il y a un abaissement de la fréquence ν_{CO} d'environ 70 cm^{-1} par rapport à la vibration ν_{CO} observée dans les acides acétique et propionique.

Des mesures cryométriques n'ont pu être réalisées sur ces composés, du fait de leur insolubilité dans le benzène. Il n'est donc pas possible de savoir s'ils se trouvent sous forme monomère ou polymère. Différentes configurations peuvent être proposées compte tenu des résultats de l'étude infrarouge.



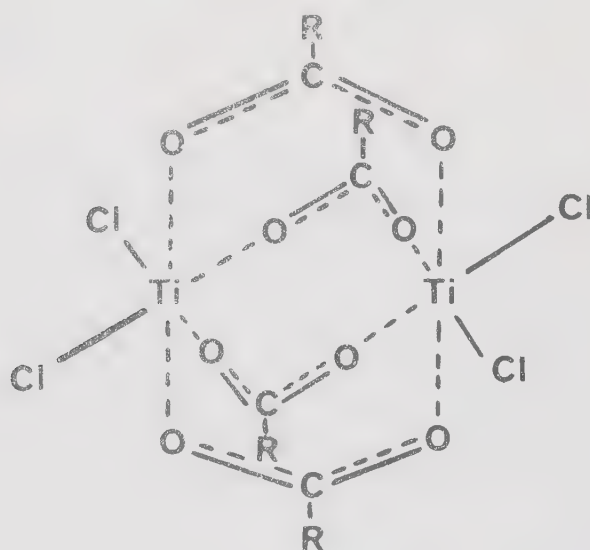
Configuration (I) - Forme dimère pour $n = 1$.

Forme polymère pour $n > 1$ mais n restant peu élevé.



Configuration (II)

forme monomère



Configuration (III)

forme dimère

Deux possibilités apparaissent :

première possibilité : configuration (I)

seconde possibilité : présence simultanée dans le solide de motifs correspondant aux deux configurations (II) et (III).

Remarque : Pour les configurations (I) et (II), il est possible d'envisager les deux formes cis et trans.

3/ Les trichlorures monoalcanoates de titane .

Les vibrations de valence des groupements COO sont comparables pour les cinq trichlorures monoalcanoates de titane étudiés (tableau 48).

Composés	ν (COO) Nbre d'ondes (cm ⁻¹)		
TiCl ₃ CH ₃ COO forme A	1605	1490	1395
TiCl ₃ C ₂ H ₅ COO	1600	1495	1415
TiCl ₃ CH ₃ (CH ₂) ₂ COO	1620	1525	1400
TiCl ₃ (CH ₃) ₂ CHCOO	1590	1495	1410
TiCl ₃ (CH ₃) ₃ CCOO	1605	1500	1410

TABLEAU N°48 : Fréquences de vibrations de valence du groupement COO dans les trichlorures monoalcanoates de titane.

On enregistre dans chaque cas, trois bandes d'absorption qui peuvent être attribuées aux vibrations de valence du groupe COO. Ceci est assez comparable à ce qui a été observé dans le cas des dichlorures dialcanoates de titane avec toutefois des fréquences moins élevées pour les deux premières bandes. Nous concluons de ces résultats à la présence de deux sortes de groupements RCOO : des groupements bidentés et des groupements formant des ponts. Ceci nous amène à rejeter la configuration envisagée au chapitre précédent qui ne comportait que des groupements COO bidentés.

Des mesures cryométriques effectuées sur ces composés en solution benzénique nous ont permis de mettre en évidence la présence prédominante de particules dimères pour les solutions les plus concentrées (solutions environ 10⁻¹ M). L'étude infrarouge de ces solutions, d'autre part, a montré que la structure des groupements COO n'était pas modifiée par rapport au solide (tableau 34). (Présence de 3 bandes d'absorption correspondant à ν COO).

Compte tenu de ces résultats, il n'est pas possible de proposer pour les trichlorures mono-alcanoates de titane une configuration simple. (Particule dimère renfermant à la fois un groupement COO bidenté et un groupement COO formant un pont entre les deux atomes de titane).

C/ ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE DES LIAISONS METAL-OXYGENE.

I.- ETUDE DES LIAISONS TITANE-OXYGENE

a/ Etude bibliographique des différents types de liaisons titane-oxygène

1/ Double liaison titane-oxygène $\text{Ti} = \text{O}$.

En solution benzénique, le composé $\text{TiO}(\text{Acac})_2$ avec AcacH = acétylacétone se trouve sous forme moléculaire monomère. BARRACLOUGH et ses Coll.(84) en déduisent la présence d'une double liaison titane-oxygène. L'étude spectrale infrarouge de ce composé permet d'attribuer la valeur de 1087 cm^{-1} à la fréquence de vibration

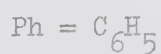
$\text{Ti} = \text{O}$. SELBIN (85) pense que la valeur la plus correcte est 1030 cm^{-1} alors que COX et ses Coll.(86) concluent que le spectre est trop complexe dans la région $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ pour déterminer avec certitude la fréquence de vibration $\text{Ti} = \text{O}$. BEATTIE et FAWCETT (87) prouvent enfin que la substance étudiée par les auteurs précédents n'est pas $\text{TiO}(\text{Acac})_2$ mais répond plus exactement à la formule $[\text{TiOH}(\text{Acac})_2]_2 \text{O}$. La double liaison titane-oxygène serait remplacée par des ponts oxygène entre deux atomes de titane.

Il existe des doubles liaisons titane-oxygène dans les trois composés cités tableau (49), FOWLES et ses Coll.(88) ayant caractérisé par des mesures de conductivité dans l'acétonitrile la présence d'anion TiOCl_4^{2-} .

Dans l'étude spectrale infrarouge des composés d'addition TiOCl_2 , $2 \text{ CH}_3\text{CN}$ et $\text{TiOCl}_2 \cdot 2 [(\text{CH}_3)_3\text{N}]$, les mêmes auteurs attribuent les absorptions observées à 895 et 976 cm^{-1} aux vibrations TiO . Ces résultats sont comparables à ceux du tableau (49) et permettent d'envisager des doubles liaisons titane-oxygène dans ces substances.

Composés	$\text{Ti} = \text{O}$ (nbre d'ondes) (cm^{-1})
$\text{TiOCl}_4(\text{Et}_4\text{N})_2$	967
$\text{TiOCl}_4(\text{Ph}_4\text{As})_2$	960
$\text{TiOCl}_4(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2$	890

TABEAU N°49 : Fréquences de vibrations des liaisons titane-oxygène dans l'anion TiOCl_4^{2-} .



2/ Chaîne Ti-O-Ti-O

Le sulfate de titanyle hydraté $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un bon exemple de composé renfermant des chaînes Ti-O-Ti-O (89). Les bandes d'absorption dues aux vibrations titane-oxygène se trouvent situées à 820 et 920 cm^{-1} (84). On peut remarquer que ces valeurs sont assez voisines de celles indiquées précédemment pour la double liaison.

3/ Simple liaison titane-oxygène.

Nous citerons les alcooates de titane Ti(OR)_4 où la fréquence de vibration ν Ti-O se trouve aux environs de 600 cm^{-1} (tableau 50).

Composés	ν TiO Nbre d'ondes (cm^{-1})		Références
$\text{Ti(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4$	618	578	(90)et (91)
	625	500	(92)
$\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$	621	560	(90)et (91)
$\text{Ti}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}]_4$	641	600	(90)et (91)
$\text{Ti}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4$	633	591	(90)et (91)

TABEAU N° 50 : Fréquences de vibration des liaisons titane-oxygène dans quelques alcooates.

b/ Attribution des vibrations titane-oxygène dans les dichlorures dialcanoates de titane.

Les spectres d'absorption infrarouge des dichlorures dialcanoates $[\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2]$ pour lesquels $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , et $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ne présentent entre 1000 et 600 cm^{-1} qu'une bande d'absorption relativement large aux environs de 740 cm^{-1} .

Cette bande a été attribuée aux vibrations titane-oxygène. Dans le cas du dichlorure dimonochloracétate et du dichlorure di-dichloracétate de titane, deux bandes sont observées dans cette région.

Composés	ν Ti-O Nbre d'ondes (cm^{-1})
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	740
$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α	725
$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	730
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	730 et 680
$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$	715 et 660

TABLEAU N° 51 : Attribution des fréquences de vibrations titane-oxygène dans les dichlorures dialcanoates de titane.

c/ Attribution des vibrations titane-oxygène dans les trichlorures monoalcanoates de titane.

Nous avons indiqué précédemment que dans ces composés, les groupements COO étaient équivalents à ceux présents dans les dichlorures dialcanoates de titane. Il semble donc logique de retrouver des absorptions des vibrations ν TiO aux environs de 730 cm^{-1} . Le tableau (52) indique que les résultats sont moins nets que dans le cas des dichlorures dialcanoates de titane.

Composés	ν Ti-O Nbre d'ondes (cm^{-1})
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A	750
$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	650
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$	740
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$	750
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	750

TABLEAU N° 52 : Attribution des fréquences de vibrations titane-oxygène dans les trichlorures monoalcanoates de titane.

Les fréquences des vibrations titane-oxygène enregistrées pour les chlorures alcanoates de titane sont très différentes des fréquences correspondant à une double liaison ou à des chaînes Ti-O-Ti-O. Nos résultats se rapprocheraient de ceux cités pour les alcoolates de titane et ne contredisent donc pas les configurations proposées pour les dichlorures dialcanoates de titane à l'issue de l'étude infrarouge des groupements COO.

Pour les composés organométalliques de l'étain du type $R_{4-n}Sn(OR')_n$ MENDELESHOM et Coll. (93) localisent les vibrations $\nu_{as}(OSnO)$ vers 600 cm^{-1} et $\nu_s(OSnO)$ vers 480 cm^{-1} . MAEDA et OKAWARA (61) lors de l'étude des dialkyles diacétates d'étain situent les vibrations SnO aux environs de 300 cm^{-1} . Dans les études spectrales des dichlorures dialcanoates, il est impossible de déterminer les absorptions correspondant aux vibrations étain-oxygène, les bandes situées entre 600 et 350 cm^{-1} pouvant aussi être dues aux déformations du groupement COO et aux vibrations de valence des liaisons étain-chlore.

D/ Spectroscopie infrarouge des vibrations métal-chlore.

1/ Etude des liaisons titane-chlore.

a/ Etude bibliographique des liaisons titane-chlore

NAKAMOTO (94) indique les valeurs de $490,506$ et 139 cm^{-1} dans $TiCl_4$ pour les fréquences des vibrations $\nu TiCl$ actives en infrarouge. Dans les complexes d'addition $TiCl_4 \cdot L$ et $TiCl_4 \cdot 2L$ ces vibrations donnent en général plusieurs bandes d'absorption entre 350 et 400 cm^{-1} (95). Pour l'oxydichlorure de titane, DEHNICKE (96) trouve 2 bandes à 430 et 407 cm^{-1} alors que FOWLES et Coll.(88) signalent une bande à 410 cm^{-1} dans l'étude des composés d'addition formés par l'oxydichlorure de titane avec les coordinats.

b/ Attribution des fréquences de vibrations des liaisons titane-chlore dans les chlorures alcanoates de titane.

Les informations précédentes nous amènent à proposer pour les vibrations $\nu Ti-Cl$ dans les chlorures alcanoates de titane les valeurs du tableau (53).

Composés	$\nu Ti-Cl$ Nombre d'ondes (cm^{-1})	Composés	$\nu Ti-Cl$ Nombre d'ondes (cm^{-1})
$TiCl_2(CH_3COO)_2$	410 et 375	$TiCl_3CH_3COO$ forme A	430 et 400
$TiCl_2(C_2H_5COO)_2$ forme α	410 et 360	$TiCl_3C_2H_5COO$	430 et 400
$TiCl_2[(CH_3)_3CCOO]_2$	390 et 360	$TiCl_3CH_3(CH_2)_2COO$	440 à 400 (massif)
$TiCl_2(CH_2ClCOO)_2$	410 et 360	$TiCl_3(CH_3)_2CHCOO$	440 à 400 (massif)
$TiCl_2(CHCl_2COO)_2$	420 et 360	$TiCl_3(CH_3)_3CCOO$	440 et 405 (massif)

TABEAU N° 53: Attribution des fréquences de vibrations de valence titane-chlore dans les chlorures alcanoates de titane

Dans les spectres des trichlorures monoalcanoates de titane, on observe souvent une bande à 490 cm^{-1} qui est due à la présence de TiCl_4 formé par décomposition de la substance dans le faisceau infrarouge.

Il n'est pas possible de déduire de ces résultats s'il y a des ponts chlore dans les trichlorures monoalcanoates de titane.

1/ Etude des liaisons étain-chlore.

a/ Etude bibliographique des liaisons étain-chlore.

Dans SnCl_4 , NAKAMOTO (94) signale pour les fréquences de vibrations SnCl actives en infrarouge les valeurs de 403 et 131 cm^{-1} .

GUTTMANN (95) indique que le domaine de ces vibrations va de 264 à 365 cm^{-1} pour les complexes d'addition $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$. Dans $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, et $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})$ l'absorption a lieu à 370 cm^{-1} (97).

LOHMANN (98) donne dans les alkyles ~~///~~chlorures d'étain les valeurs suivantes :

R_3SnCl	315 à 355 cm^{-1}
R_2SnCl_2	325 à 355 cm^{-1}
R SnCl_3	352 à 385 cm^{-1}

L'étude des composés du type $\text{R}_2\text{SnCl}(\text{RCOO})$ par COHEN et DILLARD (99) amène ces auteurs à attribuer la bande qu'ils observent entre 300 et 350 cm^{-1} aux vibrations de valence de la liaison étain-chlore.

b/ Attribution des fréquences de vibrations des liaisons étain-chlore dans les dichlorures dialcanoates d'étain.

Compte tenu des informations précédentes, nous proposons pour les vibrations SnCl dans les dichlorures dialcanoates d'étain les valeurs du tableau (54).

Composés	Sn-Cl Nbre d'ondes (cm^{-1})
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	365
$\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	370
$\text{SnCl}_2\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}\right]_2$	370
$\text{SnCl}_2\left[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}\right]_2$	370
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	375

TABLEAU N°54 : Attribution des fréquences de vibrations des liaisons étain-chlore dans les dichlorures dialcanoates d'étain.

E/ Autres vibrations.

Les bandes d'absorption observées dans les spectres des chlorures alcanoates de titane et d'étain et non étudiées dans les paragraphes précédents ont été attribuées en se référant aux ouvrages "Introduction to practical infrared spectroscopy" de CROSS (100) et "The infrared spectra of complex molecules" de BELLAMY (101) ainsi qu'aux données du tableau (42).

Il s'agit essentiellement de :

δ (COO)	650 à 600 cm^{-1}
r (COO)	620 et 460 cm^{-1}
ν CC	920 cm^{-1}
r CH ₃	1050 à 1000 cm^{-1}
ν CCl	800 à 700 cm^{-1}
δ CH de CH	environ 1340 cm^{-1}
δ CH de CH ₂	1480 cm^{-1}
δ CH de CH ₃	vibration as 1480 cm^{-1} vibrations s 1350 cm^{-1}

F/ Cas particuliers.

1/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B.

Ce composé est obtenu par chauffage à 80°C du trichlorure monoacétate préparé à température ordinaire.

Bandes d'absorption		Attributions
Nbre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	
1540 à 1350	FF	ν_{as} (COO) et ν_{s} (COO)
1030	m	r CH ₃
970	f	
635	M	δ (COO)
530	M	r (COO)
400	F	ν TiCl

TABEAU N°55 : Etude spectrale infrarouge du trichlorure monoacétate de titane forme B.

Le spectre infrarouge de ce composé est très différent de celui du trichlorure monoacétate de titane obtenu à température ordinaire, principalement en ce qui concerne les fréquences de vibration $\nu(\text{COO})$. Le massif observé entre 1540 et 1350 cm^{-1} permet de conclure à la présence d'un seul type de groupement COO (bidenté). Le changement de structure de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ au cours de son chauffage se caractériserait donc par la disparition des groupements COO formant des ponts entre les atomes de titane.

Il n'est pas possible de caractériser l'absorption due aux vibrations des liaisons titane-oxygène.

Dans la seconde partie de notre travail, nous serons amené à comparer la réactivité des deux formes A et B du trichlorure monoacétate de titane lors de l'étude de l'action des coordinats (NOCl , POCl_3 et RCN) sur les trichlorures monoalcanoates de titane



Le spectre infrarouge du composé $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme β est différent de celui correspondant à la forme α principalement en ce qui concerne les intensités des bandes d'absorption et la fréquence $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ située à 1600 cm^{-1} .

Bandes d'absorption		Attributions
Nbre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	
1600	F	} $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1520	F	
1400	F	
1275	F	} $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1080	f	
1020	f	
900	f	} r_{CH_3}
800	m	
680	large m	} ν_{CC}
560	f	
525	m	} ν_{TiO} et $\delta(\text{COO})$
450	f	
385	m	
350	M	

TABLEAU N° 56 : Etude spectrale infrarouge du dichlorure dipropionate de titane, forme β

Pour les autres dichlorures dialcanoates étudiés ainsi que pour la forme α de $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ se trouve à 1650 cm^{-1} . De plus, les vibrations titane-oxygène sont difficiles à localiser. (On ne retrouve pas la bande intense et large à 725 cm^{-1} présente dans la forme α ainsi que dans les autres dichlorures dialcanoates de titane).

Au cours de l'étude de la réactivité de ces composés réalisée dans la seconde partie de notre travail, nous sommes toujours partis de mélanges des formes α et β de $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$. Les résultats enregistrés ne mettent pas en évidence des comportements différents entre les deux formes.

3/ Produit obtenu par action de CCl_3COOH sur le tétrachlorure de titane.

Bandes d'absorption		Attribution
Nbre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	
1670	m	} $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1580	F	
1390	F	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
970	m	$r \text{ CH}_3$ et $\nu \text{ C-C}$
855	F	
825	f	$\nu \text{ C - Cl}$
720	M	$\nu_{\text{Ti-O}}$ et $\nu \text{ C-Cl}$
680	M	$\delta(\text{COO})$ et $\nu \text{ C-Cl}$
495	F	$r(\text{COO})$
420	M	$\nu \text{ Ti-Cl}$

TABLEAU N°57 : Etude spectrale infrarouge du composé obtenu par action de l'acide trichloracétique sur le tétrachlorure de titane.

L'analyse chimique de ce composé ne correspond pas au dichlorure di-trichloracétate de titane, mais son spectre infrarouge est assez voisin des spectres des dichlorures dialcanoates (tableau 40). Nous en concluons en particulier qu'il renferme deux sortes de groupements COO (bidentés et pontés) du fait de la présence de trois bandes d'absorption ν_{COO} .

SECONDE PARTIE

- - - - -

ACTION DE DIVERS COORDINATS (CHLORURE DE NITROSYLE, NITRILES

ET OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE) SUR LES

CHLORURES ALCANOATES DE TITANE (IV) ET D'ETAIN (IV)

DECRITS PRECEDEMMENT.

CHAPITRE I - ETUDE DE L'ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE

A/ Etude de la pression des systèmes formés par le chlorure de nitrosyle et les chlorures alcanoates de titane et d'étain, en fonction de la température et de leur composition.

I - Appareillage. On distingue deux parties dans le montage utilisé :

1/ L'appareil A contenant les substances mises en réaction et dans lequel se déroule l'expérience proprement dite (figure 28) .

2/ La cellule de mesure des pressions.

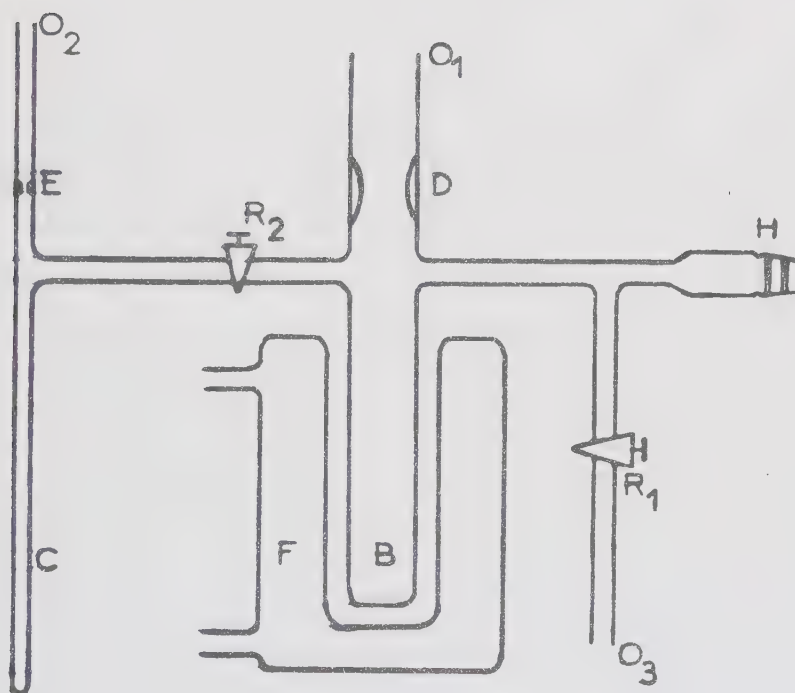


Figure N° 28 : Schéma de l'appareil A.

L'appareil A (figure 28) est en pyrex et comprend deux tubes. Le tube C sert de réservoir au chlorure de nitrosyle. Gradués au 1/100 de cm^3 son volume total est de $2,2 \text{ cm}^3$ pour une longueur de graduation de 20 cm.

Le tube B renferme la substance étudiée. Placé dans une enceinte thermo-régulée F, il peut être porté à différentes températures ou maintenu à température constante. La régulation de la température est assurée par un ultracryostat du type LAUDA U.K. 80 qui permet d'obtenir facilement une précision de 1/10 de degré. Les robinets R_1 et R_2 sont du type Rotaflo. L'extrémité H s'adapte à la cellule de mesure par l'intermédiaire d'un rodage sans graisse à joints de Viton. Le volume de l'appareil est d'environ 60 cm^3 ; ce volume pouvant varier très légèrement d'une expérience à l'autre, suivant l'emplacement des soudures en D et E. La température du tube B est repérée à l'aide d'un thermomètre préalablement étalonné, grâce aux trois températures de références suivantes :

- température de la glace fondante: 0° C
- température de cristallisation de CCl_4 : $- 22,87^\circ \text{ C}$
- température de cristallisation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: $- 45,2^\circ \text{ C}$

L'appareil de mesure des pressions. Nous avons utilisé un manomètre fabriqué par la firme Texas Instruments et commercialisé sous le nom de jauge de pression de précision, Modèle 145.

Ce manomètre se compose de :

1/ Une capsule S, schématisée à la figure N° 29, comprenant un élément sensible T du type tube de bourdon, placé dans un compartiment de référence R. L'élément sensible, constitué par une spirale de quartz fondu dont l'extrémité libre porte un petit miroir M, est directement relié à l'appareil où l'on veut mesurer la pression. Lorsque celle-ci est identique à la pression dans le compartiment référence, le miroir se trouve dans la position 0. Si la pression varie dans le compartiment mesure, le miroir tourne d'un angle déterminé, avant de trouver une nouvelle position d'équilibre.

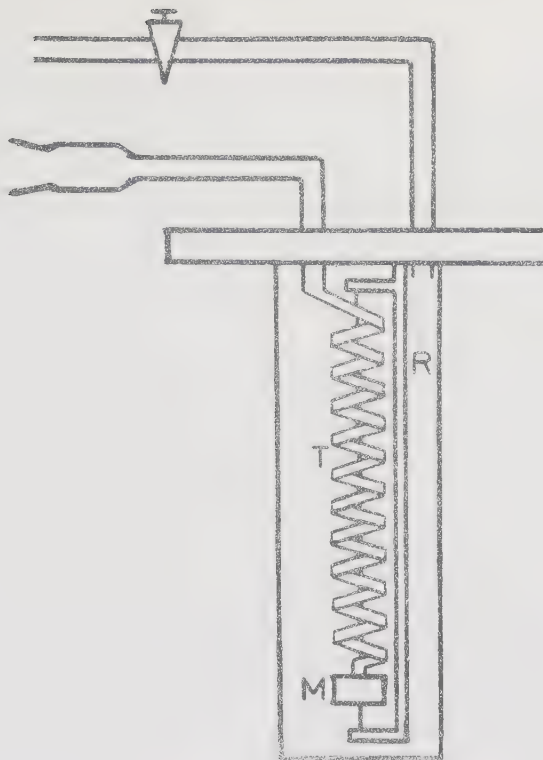


Figure N° 29 :

Schéma de la capsule S

2/ Un dispositif de mesure. Un mécanisme optique suiveur de spot enregistre automatiquement la rotation du miroir et affiche un résultat appelé indication de la jauge. L'étalonnage de l'ensemble de l'appareil de mesure est réalisé par le constructeur en maintenant le vide dans le compartiment référence. Des tables font correspondre à chaque indication de la jauge la pression du compartiment mesure. La capsule S utilisée permet des mesures de pression de 0 à 1270 Torr avec une précision de 1/50 de Torr.

II.- Etude isotherme de la variation de pression dans l'appareil en fonction du nombre de moles de chlorure de nitrosyle introduit.

Le tube à réaction B, ainsi que les tubes le reliant à la cellule de mesure et aux robinets R_1 et R_2 , ont un volume de l'ordre de 60 cm^3 (figure 28). Au cours d'une première expérience, nous avons tracé quelques isothermes caractérisant l'évolution de la pression en fonction de la quantité de NOCl introduite dans le tube B. Nous nous sommes placés à des températures allant de -6°C à -44°C , c'est à dire, dans le domaine retenu pour les expériences qui vont suivre.

L'étanchéité du montage est vérifiée, avant chaque expérience, de la manière suivante : les tubes B et C étant scellés à leur partie supérieure, le robinet R_2 ouvert, on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil par l'orifice O_3 , puis on ferme le robinet R_1 . Après trois jours, l'indication de la jauge ne met en évidence qu'une fuite très peu importante se traduisant par une pression de l'ordre de 1 à 2 Torr.

On ouvre l'extrémité supérieure du tube C. En maintenant un courant d'azote sec entre O_3 et O_2 , on condense du chlorure de nitrosyle dans le tube C maintenu à une température de l'ordre de -50°C par un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'acétone. On scelle alors en E, puis on fait le vide dans l'appareil, le tube C étant porté à -80°C .

A cette température, le chlorure de nitrosyle solide possède une très faible tension de vapeur. On ferme le robinet R_2 après 15 minutes, puis le robinet R_1 au bout d'une heure. Le tube C est immergé dans la glace fondante. La lecture du volume de chlorure de nitrosyle liquide qu'il renferme permet de déterminer la quantité engagée au départ : à 0°C la densité de NOCl est de 1,349 (102)

En ouvrant le robinet R_2 , on condense des quantités connues du réactif dans le tube à réaction C et on suit l'évolution isotherme de la pression en fonction du nombre de moles introduites. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes de la figure N° 30

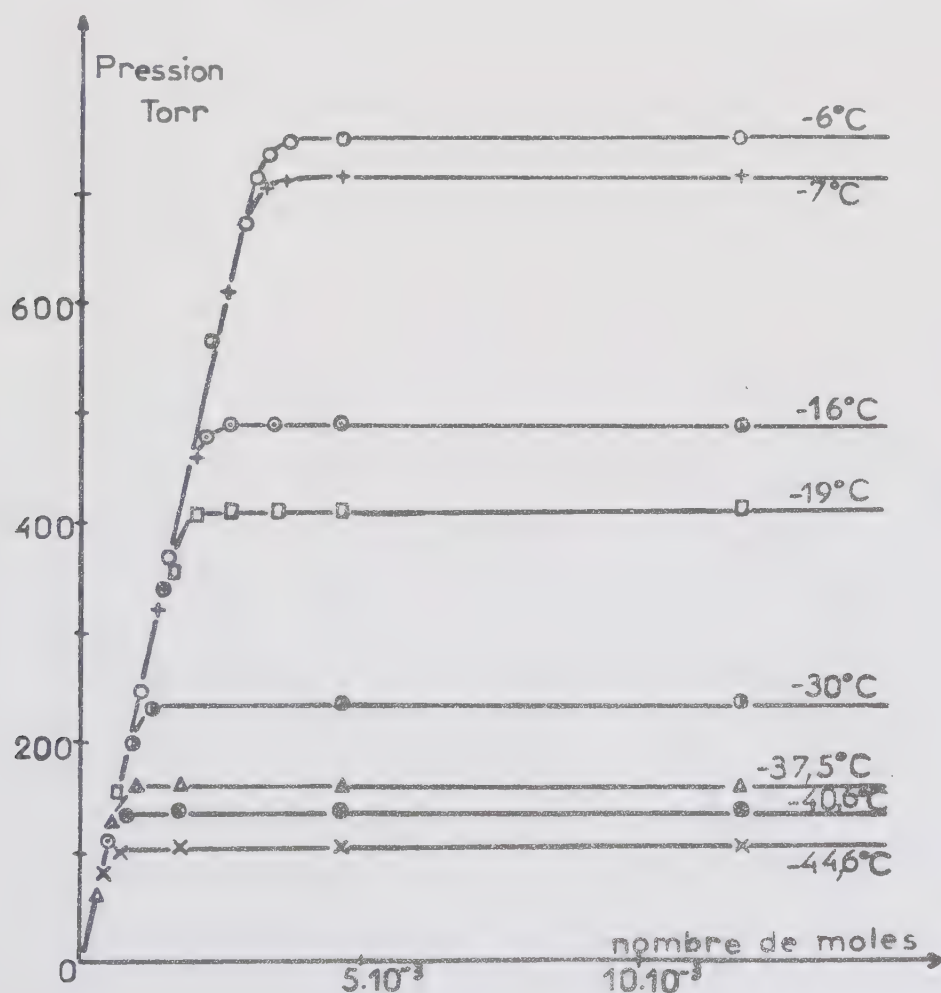


Figure N° 30 : Pression dans le tube à réaction en fonction du nombre de moles de chlorure de nitrosyle.

Chaque isotherme présente une partie ascendante et une partie horizontale.

1/ La partie ascendante correspond aux faibles quantités de chlorure de nitrosyle pour lesquelles l'appareil ne renferme qu'une seule phase (gaz).

2/ On atteint la partie horizontale lorsque le nombre de moles de chlorure de nitrosyle dans le tube B est suffisant pour qu'il y ait équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur à la température considérée. Les tensions de vapeur saturante ainsi mesurées, sont en bon accord avec celles trouvées par BURG et MacKENZIE (103).

A l'aide de ces résultats, la loi de Clapeyron $\frac{d \log p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$ permet de déterminer la chaleur de vaporisation ΔH_v de NOCl entre les températures de -6°C et $-44,6^\circ \text{C}$. En traçant la fonction $\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une droite; de la mesure de la pente de cette droite on en déduit

$$\Delta H_v = 6160 \text{ calories par mole.}$$

Dans un intervalle de température allant de -70°C à -15°C , PARTINGTON et WHYNES (104) trouvent 6068 calories par mole, alors qu'antérieurement TRAUTZ et GERWIG (105) avaient obtenu 6091 calories entre -62°C et -6°C .

III.- Etude des dichlorures dialcanoates de titane

Les substances étudiées, de formule générale $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$, sont celles pour lesquelles $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, CH_2Cl et CH_2Cl_2 . Les résultats étant comparables pour les cinq produits indiqués ci-dessus, nous nous limiterons à un seul exemple : $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ (mélange des formes α et β).

Nous indiquons ici le déroulement de l'expérience qui reste identique pour les dichlorures dialcanoates d'étain et les trichlorures monoalcanoates de titane. L'étanchéité de l'appareil est vérifiée comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent. Les réactifs étant très sensibles à l'humidité, l'appareil est rempli d'air sec avant manipulation. Nous ouvrons l'extrémité supérieure du tube B. En faisant passer un courant d'azote sec de O_3 à O_1 , nous introduisons une ampoule scellée contenant une masse connue de dichlorure dipropionate de titane puis, à l'aide d'une baguette de pyrex, nous brisons cette ampoule. Nous scellons alors en D, puis nous opérons de la même façon que dans l'expérience ci-dessus pour introduire NOCl dans le tube C, sceller en E et faire

le vide dans l'appareil avant de fermer les robinets R_2 et R_1 et de commencer les mesures. Nous condensons des quantités connues de chlorure de nitrosyle sur $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ et nous suivons l'évolution isotherme de la pression d'équilibre du mélange en fonction de la composition.

Dans toutes les expériences, la composition est définie comme le quotient du nombre de moles de chlorure de nitrosyle par le nombre de moles de la substance étudiée. Nous avons étudié les isothermes correspondant aux températures de -6°C , -16°C et $-40,6^\circ\text{C}$. Pour chaque température la totalité du chlorure de nitrosyle est condensée sur le dichlorure dialcanoate de titane puis le milieu réactionnel est maintenu à -40°C pendant 15 heures avant de réaliser les mesures de pression. A partir de la composition maximum, nous diminuons progressivement la quantité de NOCl du mélange réactionnel.

Les résultats obtenus permettent de tracer la figure 31 qui représente aux températures de -6°C , -16°C et $-40,6^\circ\text{C}$ l'évolution isotherme de la pression du mélange $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - \text{NOCl}$ en fonction de sa composition.

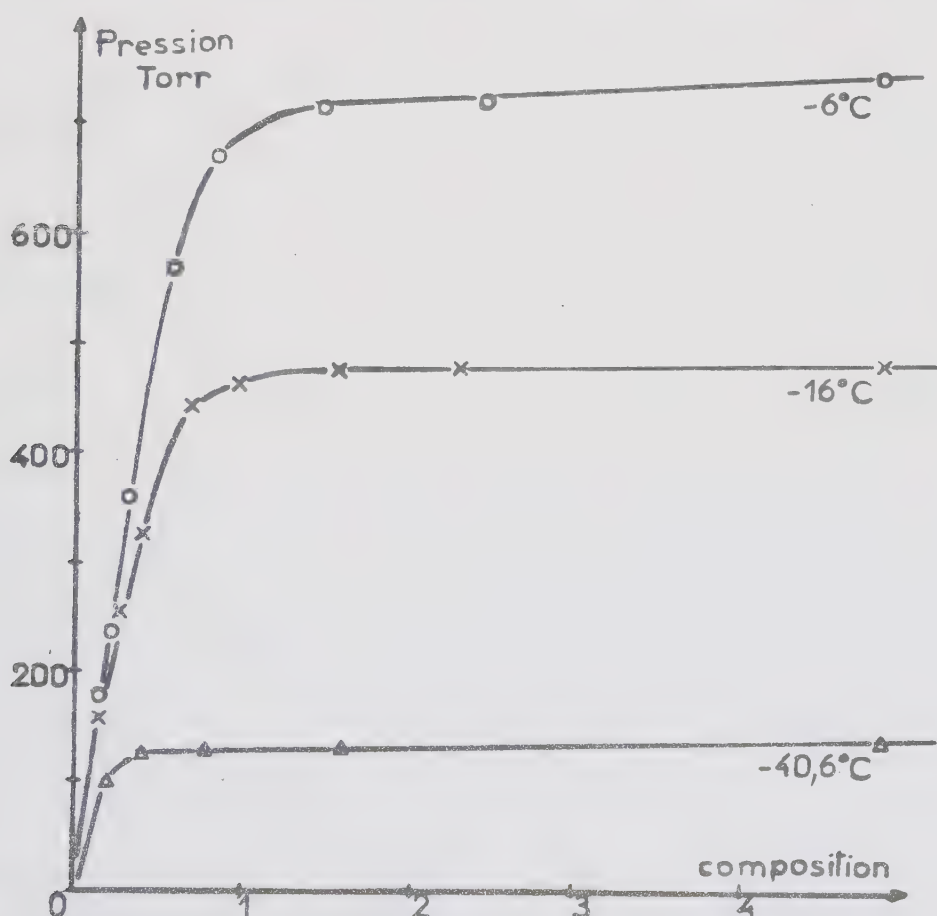


Figure N° 31 : Pression du système $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - \text{NOCl}$ en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - 1,32 \text{ g } (4,99 \cdot 10^{-3} \text{ moles})$.

Les courbes de la figure 31, de même que celles tracées dans l'étude des autres dichlorures dialcanoates de titane, prouvent qu'il n'existe pas de composés d'addition de ces substances avec le chlorure de nitrosyle même à des températures de l'ordre de -40°C .

Dans le tableau 58, figurent les pressions P mesurées et les pressions qui règneraient dans l'appareil s'il n'y avait aucune interaction entre les réactifs mis en présence. Ces dernières seront appelées pressions P' .

Pour une composition donnée, on calcule le nombre de moles de chlorure de nitrosyle engagées sachant qu'il y avait au départ $4,99 \cdot 10^{-3}$ moles de dichlorure dipropionate de titane. En se reportant aux courbes de la figure 30 on détermine graphiquement la pression qui règnerait dans l'appareil si NOCl était seul. Ceci suppose que le volume du tube à réaction reste constant d'une expérience à l'autre ce qui est pratiquement le cas.

	température - 6°C				
Composition	4,868	2,47	1,485	0,833	0,582
Pression P'	750	750	750	750	660
Pression mesurée P	744	722	715	669	567
	température - 16°C				
Composition	4,868	8,31	1,567	0,969	0,701
Pression P'	487	487	487	487	487
Pression mesurée P	481,5	476,5	474,7	460	442
	température - $40,6^{\circ}\text{C}$				
Composition	4,868	1,608	0,793	0,396	0,2060
Pression P'	135,3	135,3	135,3	135,3	135,3
Pression mesurée P	135,5	135,4	131,5	125,4	103

TABEAU N° 58 : Pression du système $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - \text{NOCl}$ en fonction de la composition

$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - 1,32 \text{ g } (4,99 \cdot 10^{-3} \text{ moles})$

Les pressions P mesurées, légèrement inférieures aux pressions P' correspondantes, caractérisent des phénomènes d'interaction entre les réactifs. Pour les autres dichlorures dialcanoates de titane, on note des différences entre les pressions P et P' du même ordre de grandeur que pour $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ sauf en ce qui concerne $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$ où ce phénomène est beaucoup plus important.

IV.- Etude des dichlorures dialcanoates d'étain

De formule générale $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$, les substances étudiées sont celles pour lesquelles $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ et CH_2Cl . Nous ne mentionnerons qu'un seul exemple $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$, les résultats étant comparables quel que soit le radical R .

Le mode opératoire est celui indiqué pour le dichlorure dipropionate de titane. En partant de la composition maximum nous diminuons progressivement la quantité de NOCl du milieu réactionnel et nous traçons les isothermes correspondant aux températures de -7°C , -19°C et $-40,6^\circ\text{C}$ (Figure 32).

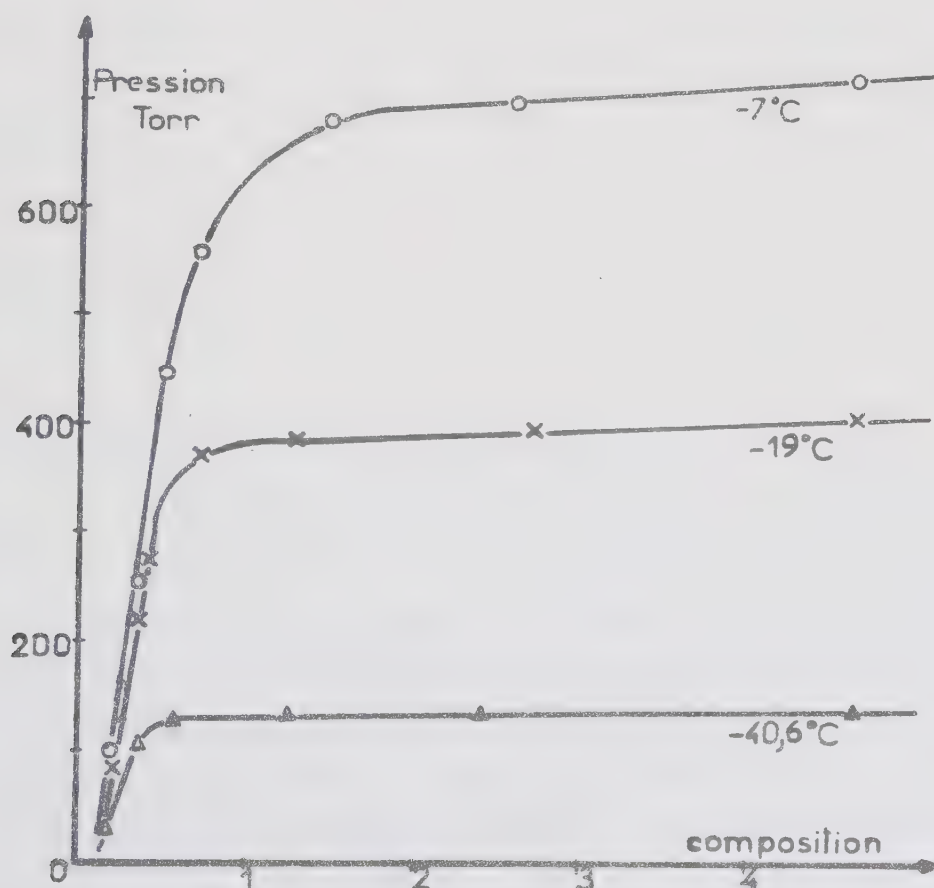


Figure N° 32 : Pression du système $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{-NOCl}$ en fonction de la composition
 $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 - 1,84 \text{ g } (5,44 \cdot 10^{-3} \text{ moles})$.

Comme pour les dichlorures dialcanoates de titane nous pouvons comparer dans le tableau 59, aux trois températures - 7° C, - 19° C et - 40,6° C, les pressions P mesurées aux pressions P', ces dernières étant déterminées comme nous l'avons indiqué au paragraphe III précédent.

	température - 7° C				
Composition	5,597	2,609	1,476	0,72	0,551
Pression P'	715	715	715	708	660
Pression mesurée P	715	696	680	556,5	446
	température - 19° C				
Composition	5,597	2,725	1,286	0,4236	0,34
Pression P'	408,4	408,4	408,4	407	397
Pression mesurée P	406	396,5	386,1	274,5	224,5
	température - 40,6° C				
Composition	5,597	2,42	1,248	0,567	0,36
Pression P'	135,3	135,3	135,3	135,3	135,3
Pression mesurée P	138	137,4	137	126,6	106,7

TABLEAU N°59: Pression du système $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{-NOCl}$

en fonction de la composition.

$\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ - 1,84 g ($5.44.10^{-3}$ moles).

Les courbes de la figure 32 de même que celles tracées pour les autres dichlorures dialcanoates d'étain prouvent qu'il n'existe pas de composés d'addition entre ces substances et NOCl même à basse température. Le tableau 59 met en évidence de faibles différences entre les pressions P et les pressions P' donc des interactions très limitées entre $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ et NOCl. Il en est de même pour les autres dichlorures dialcanoates d'étain sauf dans le cas de $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$ où l'on assiste à une réaction plus complexe.

V.- Etude des trichlorures monoalcanoates de titane

Nous avons étudié les trichlorures monoalcanoates de titane de formule générale TiCl_3RCOO dans lesquels $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$.

I/ Etude du trichlorure monoacétate de titane (forme A)

Les isothermes sont tracées pour les températures de -7°C , -16°C et $-44,6^\circ\text{C}$. Ces mesures sont effectuées, en partant de la composition maximum et en diminuant progressivement la quantité de chlorure de nitrosyle du milieu réactionnel. Par cette méthode il n'a pas été possible d'obtenir des compositions inférieures à l'unité (figure 33) ce qui nous amènera à employer un mode opératoire différent pour ces compositions dans les expériences suivantes.

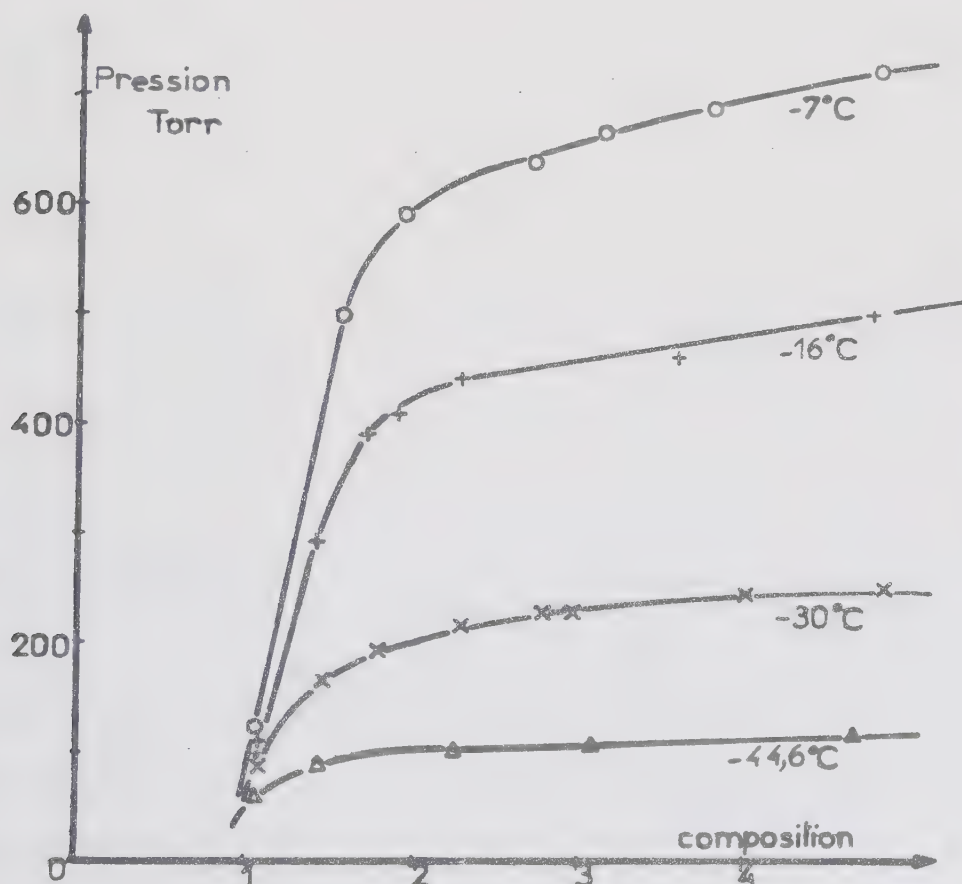


Figure N° 33 : Pression du système $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} - \text{NOCl}$ en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} - 2,53 \text{ g } (1,19 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$.

Les courbes font apparaître une chute importante de la pression pour des compositions légèrement supérieures à un. Il est d'autre part impossible de condenser dans le tube C suffisamment de chlorure de nitrosyle pour obtenir des compositions inférieures à un. Ces deux faits confirment la fixation d'une mole de NOCl par mole de trichlorure monoacétate de titane.

Il est possible comme dans les expériences précédentes de déterminer les pressions P' qui régneraient dans l'appareil s'il n'y avait aucune interaction entre NOCl et les produits formés au cours de la réaction et de les comparer aux pressions mesurées P . (Tableau 60).

	température - 7° C				
Composition	5,157	3,155	1,955	1,592	1,079
Pression P'	715	715	715	715	220
Pression mesurée P	720	670	595,3	498,5	116,2
	température - 16° C				
Composition	5,157	2,303	1,909	1,742	1,44
Pression P'	487	487	487	487	487
Pression mesurée P	490,6	440,6	406,7	390	289
	température - 30° C				
Composition	5,157	3,283	2,292	1,797	1,47
Pression P'	233,2	233,2	233,2	233,2	233,2
Pression mesurée P	234,7	229,2	214	192,2	167,2
	température - 44,6° C				
Composition	5,152	3,08	2,255	1,417	1,067
Pression P'	103	103	103	103	103
Pression mesurée P	107	106	100	88	62

TABLEAU N°60: Pression du système $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} - \text{NOCl}$
en fonction de la composition
 $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} - 2,53 \text{ g } (1,19 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$.

Les pressions mesurées P sont toujours inférieures aux pressions P' ce qui caractérise des interactions entre le chlorure de nitrosyle et la substance formée au cours de la réaction.

2/ Etude du trichlorure monopropionate de titane

Les isothermes tracées (fig.34) correspondent aux températures de -7 , -19 et $-40,6^\circ \text{C}$. Des mesures sont effectuées pour trois compositions inférieures à l'unité, aux températures considérées, avant de condenser la totalité du chlorure de nitrosyle contenu dans le tube C sur $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$. A partir de cette composition maximum, on diminue ensuite progressivement la quantité de chlorure de nitrosyle du mélange réactionnel jusqu'à une composition légèrement supérieure à l'unité.

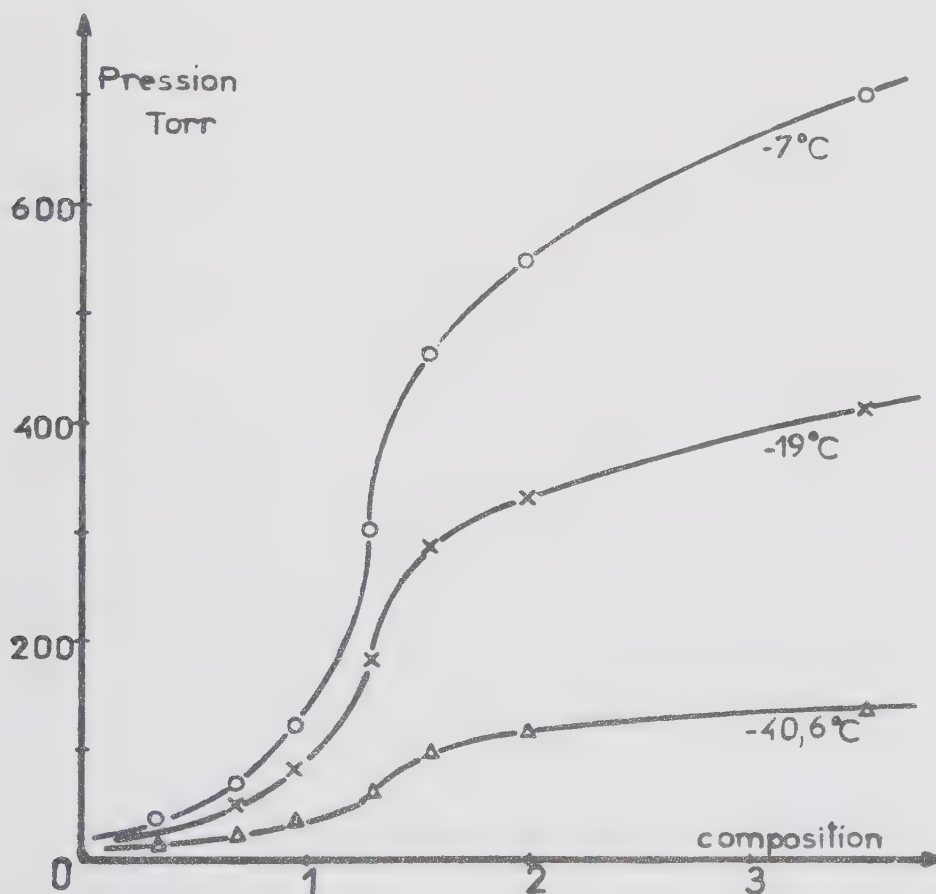


Figure N° 34 : Pression du système $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-\text{NOCl}$ en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} - 2,79 \text{ g } (1,23 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$.

Le tableau 61 permet de comparer pour les compositions supérieures à un, les pressions P mesurées aux pressions P' que l'on enregistrerait s'il n'existait aucune interaction entre NOCl et les produits formés au cours de la réaction.

	température - 7° C			
Composition	3,52	1,989	1,615	1,3
Pression P'	715	715	715	712
Pression mesurée P	698	548	462	300
	température - 19° C			
Composition	3,52	1,989	1,615	1,3
Pression P'	408,4	408,4	408,4	408,4
Pression mesurée P	410	326,5	282	180
	température - 40,6° C			
Composition	3,52	1,989	1,615	1,3
Pression P'	135,3	135,3	135,3	135,3
Pression mesurée P	134	116,7	97	63

TABLEAU N°61 : Pression du système $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} - \text{NOCl}$
en fonction de la composition

$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} - 2,79 \text{ g. } (1,23 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$

3/ Etude des trichlorures monobutyrate, monoisobutyrate et monopivalate de titane.

Les isothermes des figures (35) (36) (37) sont tracées en opérant de la même manière que dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$. Les tableaux (62) (63) (64) permettent de comparer les pressions P mesurées aux pressions P' obtenues s'il n'y avait aucune interaction entre NOCl et les composés formés au cours de la réaction.

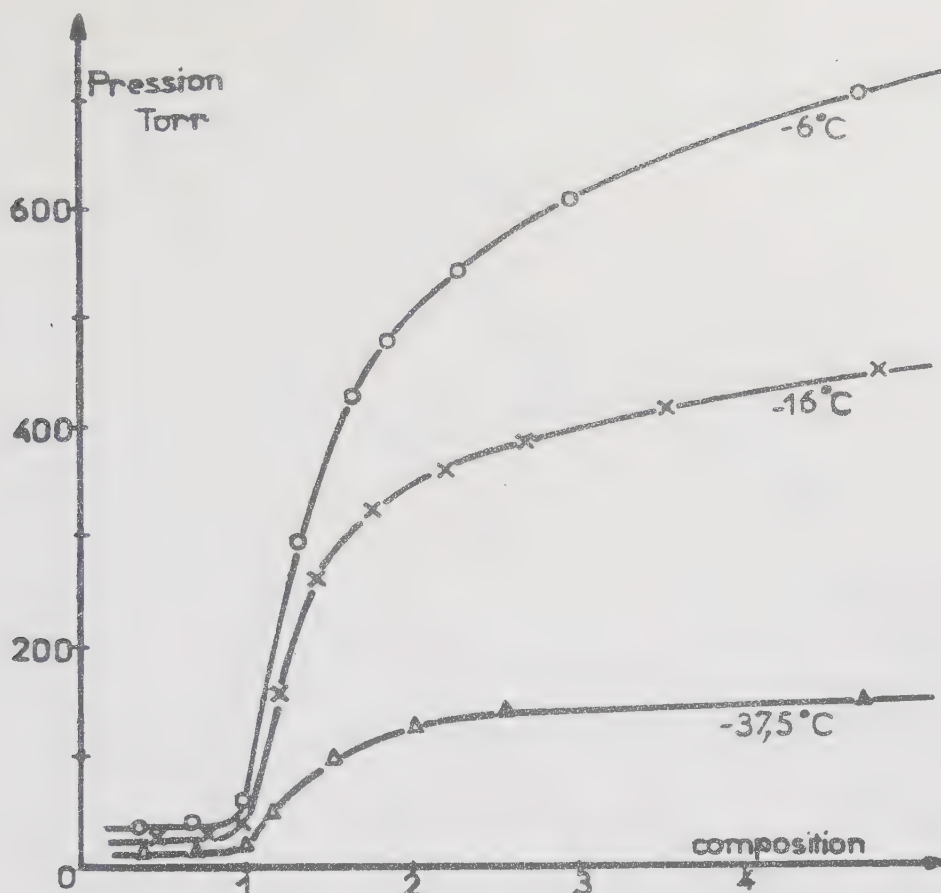


Figure N° 35 : Pression du système $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} - \text{NOCl}$ en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} - 1,725 \text{ g } (7,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles})$.

	Températures - 6° C				
Composition	5,23	2,927	2,264	1,643	1,292
Pression P'	750	750	750	750	450
Pression mesurée P	728,6	616	548	426,8	285
	Température - 16° C				
Composition	5,23	2,71	2,197	1,427	1,196
Pression P'	487	487	487	487	315
Pression mesurée P	462	386,5	362,6	260	164
	Température - 37,5° C				
Composition	5,23	2,566	2,004	1,522	1,145
Pression P'	157	157	157	157	155
Pression mesurée P	153	143	125	100,5	45,2

TABLEAU N°62 : Pression du système $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} - \text{NOCl}$ en fonction de la composition

$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} - 1,725 \text{ g } (7,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles})$

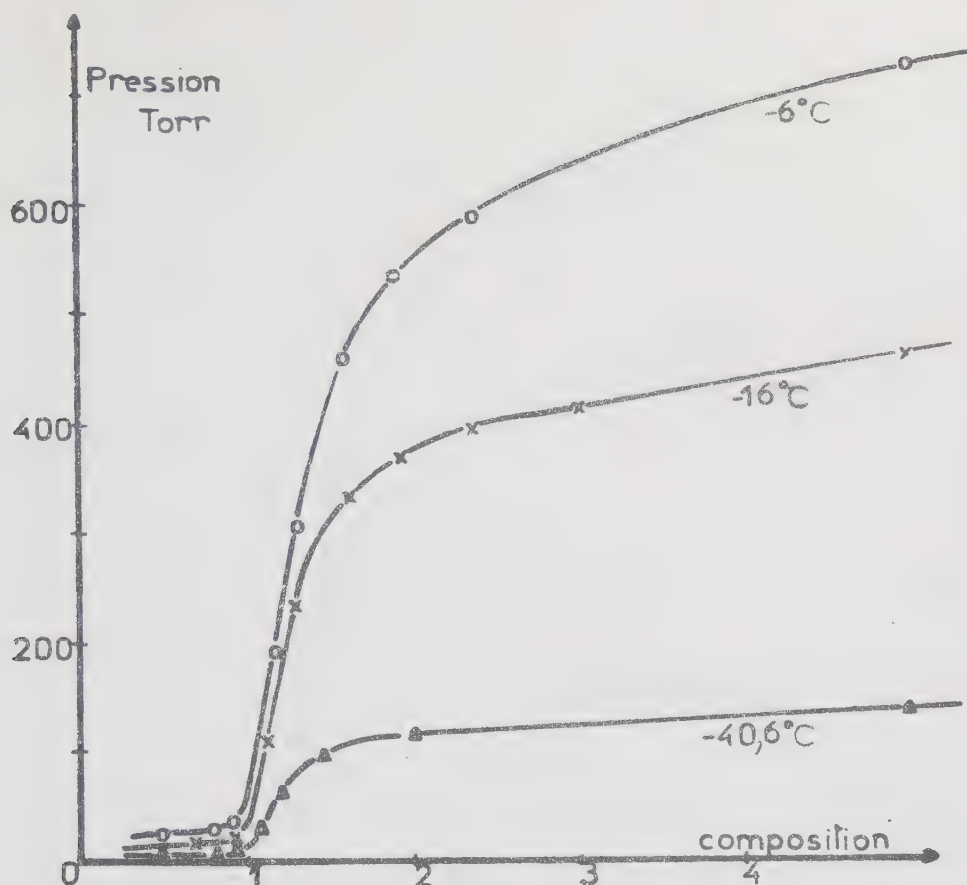


Figure N° 36 : Pression du système $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ ^{-NOCl} en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ - 2,05 g ($8,51 \cdot 10^{-3}$ moles).

	Température - 6° C				
Composition	5,01	1,901	1,603	1,315	1,186
Pression P'	750	750	750	605	350
Pression mesurée P	725,3	536,5	460,5	307,6	194,2
	Température - 16° C				
Composition	5,01	2,374	1,933	1,308	1,114
Pression P'	487	487	487	485	215
Pression mesurée P	463	398,5	373,8	233,5	111
	Température - 40,6° C				
Composition	5,01	2,022	1,446	1,206	1,065
Pression P'	135,3	135,3	135,3	135,3	115
Pression mesurée P	135	115,8	99	63,8	30,5

TABLEAU N°63: Pression du système $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ ^{-NOCl} en fonction de la composition

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ - 2,05 g ($8,51 \cdot 10^{-3}$ moles)

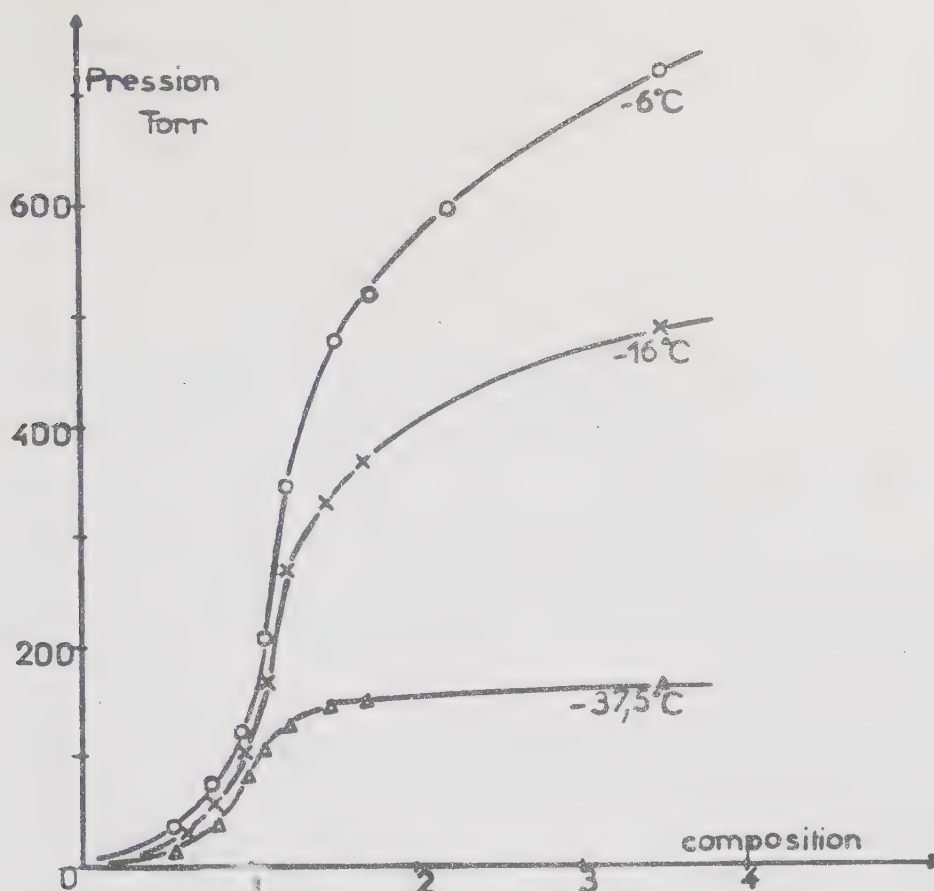


Figure N° 37 : Pression du système $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}-\text{NOCl}$ en fonction de la composition.

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} - 3,02 \text{ g } (1,18 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$.

	Température - 6° C				
Composition	3,504	2,231	1,76	1,246	1,115
Pression P'	750	750	750	655	305
Pression mesurée P	729,5	598	519	344	210
	Température - 16° C				
Composition	3,504	1,708	1,49	1,246	1,115
Pression P'	487	487	487	487	305
Pression mesurée P	488	369	329	269	177
	Température - 37,5 ° C				
Composition	3,504	1,708	1,49	1,246	1,115
Pression P'	157	157	157	157	157
Pression mesurée P	165	150	145	130	110

TABLEAU N°64 : Pression du système $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}-\text{NOCl}$ en fonction de la composition $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} - 3,02 \text{ g } (1,18 \cdot 10^{-2} \text{ moles})$

Les courbes des figures (34) (35) (36) et (37) présentent les mêmes caractéristiques que celles de la figure (33). Dans le domaine de température exploré, elles prouvent la réaction d'une mole de chlorure de nitrosyle par mole de trichlorure monoalcanoate de titane. De l'étude des tableaux (61) (62) (63) et (64) on déduit l'existence d'interaction entre NOCl et les composés formés au cours de la réaction.

B/ Analyse chimique des composés obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

A la température d'environ - 30° C, on condense du chlorure de nitrosyle liquide sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

Après avoir maintenu les réactifs en contact pendant deux heures, on élimine l'excès de NOCl par réchauffement du milieu réactionnel ou par distillation sous vide partiel.

Les produits formés sont des solides jaunes très hygroscopiques stables à température ordinaire pour ceux obtenus avec $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$.

Le composé solide obtenu dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ devient visqueux si la température s'élève au-dessus de 20°C. Dans ce cas, le produit de la réaction a été isolé à - 10° C après élimination du chlorure de nitrosyle en excès par distillation sous vide partiel.

Les analyses chimiques confirment les résultats des mesures de pressions à savoir la réaction d'une mole de chlorure de nitrosyle par mole de trichlorure monoalcanoate de titane.

Réaction	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	N	Ti	Cl	N
1 NOCl pour 1 $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A	17,18	50,88	5,02	16,46	51,17	4,945
1 NOCl pour 1 $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	16,36	48,44	4,78	16,21	48,28	4,87
1 NOCl pour 1 $\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$	15,61	46,22	4,56	15,09	47,46	4,67
1 NOCl pour 1 $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$	15,61	46,22	4,56	15,22	48,32	4,83
1 NOCl pour 1 $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	14,93	44,19	4,36	14,28	44,67	4,38

TABEAU N°65: Analyse chimique des substances obtenues par action de NOCl sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

C/ Etude des diagrammes de poudre des composés obtenus par action de NOCl sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

Ce travail a été effectué en utilisant deux techniques différentes :

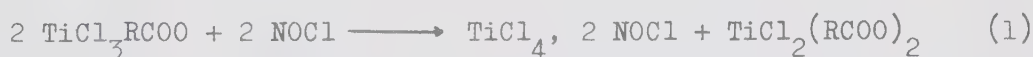
1/ A température ordinaire, les diagrammes sont enregistrés sur film photographique dans une chambre de Debye Scherrer suivant le mode opératoire décrit dans les préliminaires.

2/ Une chambre mise au point au laboratoire et décrite précédemment (106) nous a permis, en utilisant un diffractomètre, de travailler à des températures de l'ordre de (- 50° C).

I - Résultats obtenus en chambre Debye Scherrer à température ordinaire.

Le produit de la réaction du chlorure de nitrosyle sur le trichlorure monobutyrate de titane n'a pu être étudié par cette méthode du fait de sa décomposition à la température ordinaire. Pour les solides obtenus dans le cas des trois composés $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ nous avons été amené à comparer les diagrammes enregistrés à ceux de TiCl_4 , 2 NOCl et à ceux des composés $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ correspondants. (Tableaux (66) (67) (68))

L'étude des tableaux (66) (67) (68) permet de conclure que l'action du chlorure de nitrosyle sur les trois trichlorures monoalcanoates de titane envisagés se traduit par l'équation (1) :



composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{NOCl}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
<u>9,358</u>	m	5,659	FF	9,331	M
<u>7,190</u>	M	5,042	m	7,201	F
<u>6,654</u>	F	4,822	m	6,644	FF
<u>6,314</u>	M	3,416	f	6,321	F
<u>6,008</u>	m	3,057	M	6,001	F
<u>5,671</u>	FF	2,925	m	5,415	m
<u>5,043</u>	M	2,827	FF	4,924	m
<u>4,824</u>	M	2,613	M	4,668	m
<u>3,782</u>	F	2,518	F	3,770	FF
<u>3,590</u>	m	2,416	F	3,597	M
<u>3,274</u>	m	2,231	f	3,382	M
<u>3,061</u>	m	2,161	m	3,133	f
<u>2,921</u>	m	1,937	m	2,993	f
<u>2,832</u>	FF	1,864	m	2,905	M
<u>2,614</u>	M	1,744	F	2,806	m
<u>2,521</u>	F	1,709	f	2,652	M
<u>2,419</u>	F	1,682	f	2,463	m
<u>2,234</u>	f	1,658	f	2,394	m
<u>2,166</u>	m	1,639	f	2,394	m
<u>1,937</u>	f	1,576	f	2,106	m
<u>1,862</u>	f	1,510	f	2,017	m
<u>1,745</u>	F	1,415	f	1,913	m
<u>1,712</u>	m	1,383	f	1,844	m
<u>1,683</u>	f			1,762	m
<u>1,640</u>	m			1,542	m

TABLEAU N°66: Distances interréticulaires du composé obtenu par action
NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, et des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{NOCl}$ et
 $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

----- d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{NOCl}$.

- - - - - d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ mélange des variétés α et β	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
<u>9,189</u>	FF	5,659	FF	9,251	F
<u>8,322</u>	FF	5,042	m	8,229	FF
<u>7,609</u>	M	4,822	m	7,548	f
<u>6,642</u>	f	3,416	f	7,075	M
<u>5,667</u>	FF	3,057	M	6,632	F
<u>5,077</u>	M	2,925	m	5,886	f
<u>4,828</u>	M	2,827	FF	5,556	f
<u>4,004</u>	M	2,613	M	5,104	M
<u>3,704</u>	f	2,518	F	4,716	f
<u>3,509</u>	m	2,416	F	4,172	m
<u>3,419</u>	m	2,231	f	4,024	F
<u>3,061</u>	M	2,161	m	3,708	F
<u>2,927</u>	m	1,937	m	3,536	m
<u>2,830</u>	FF	1,864	m	3,320	m
<u>2,616</u>	M	1,744	F	2,909	m
<u>2,520</u>	F	1,709	f	2,753	m
<u>2,418</u>	M	1,682	f	2,621	f
<u>2,230</u>	m	1,658	f	2,558	f
<u>2,164</u>	m	1,639	f	2,501	f
<u>1,939</u>	m	1,576	f	2,401	f
<u>1,864</u>	m	1,510	f	2,218	f
<u>1,745</u>	M	1,415	f	2,105	f
<u>1,639</u>	m	1,383	f	2,063	f
				1,856	f

TABLEAU N°67 : Distances interréticulaires du composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ et des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$ et $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$

_____ d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$

- - - - - d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$

Composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$		$\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$	
$d_{h k l} \text{ \AA}$	Intensité	$d_{h k l} \text{ \AA}$	Intensité	$d_{h k l} \text{ \AA}$	Intensité
<u>12,168</u>	F	5,659	FF	12,143	F
<u>10,717</u>	f	5,042	m	10,671	m
<u>8,858</u>	F	4,822	m	8,858	F
<u>8,214</u>	F	3,416	f	8,203	F
<u>7,830</u>	f	3,057	M	7,803	FF
<u>6,712</u>	f	2,925	m	6,732	m
<u>6,440</u>	f	2,827	FF	6,435	m
<u>5,676</u>	F	2,613	M	5,707	f
<u>5,505</u>	f	2,518	F	5,517	M
<u>4,928</u>	f	2,416	F	4,933	F
<u>4,422</u>	f	2,231	f	4,420	M
<u>3,880</u>	f	2,161	m	4,117	m
<u>3,065</u>	f	1,937	m	4,000	m
<u>2,931</u>	f	1,864	m	3,875	m
<u>2,834</u>	F	1,744	F	3,508	f
<u>2,620</u>	M	1,709	f	3,091	f
<u>2,523</u>	M	1,682	f		
<u>2,426</u>	F	1,658	f	2,976	f
<u>2,168</u>	f	1,639	f	2,829	f
<u>1,936</u>	f	1,576	f	2,749	f
<u>1,746</u>	M	1,510	f	2,209	f
<u>1,641</u>	f	1,415	f	2,065	f
		1,383	f		

TABEAU N°68: Distances interréticulaires du composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ et des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$ et $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$

— $d_{h k l}$ correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$

- - - - $d_{h k l}$ correspondant à $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$

Remarques :

Le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$ a été préparé en suivant le mode opératoire décrit par C. DEVIN (107). Le diagramme de poudre réalisé sur ce produit est comparable à celui indiqué par Mac CORDICK (108) et à ceux obtenus à basse température à l'aide d'un diffractomètre (109).

1/ Les mesures indiquent dans le cas du composé obtenu à partir de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ que le dichlorure dipropionate formé est un mélange des deux variétés α et β signalées dans le 1^o chapitre. Ceci a été enregistré dans la plupart des cas, mais on a observé dans une expérience la présence de la variété α pure à côté de celle de $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$.

2/ Dans le diagramme de poudre du produit de la réaction de NOCl sur le trichlorure monoisobutyrate de titane (Tableau 69) on note à côté des distances interréticulaires correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$ quelques valeurs que nous attribuons au composé $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$.

Jusqu'à présent, ce composé n'a pu être préparé de façon satisfaisante par action directe de l'acide isobutyrique sur TiCl_4 .

La présence du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$ dans le produit de la réaction de NOCl sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ indique que, dans ce cas, le mécanisme réactionnel est identique à celui noté plus haut (équation (1)).

$d_{hkl} \text{ \AA}$	Intensité	$d_{hkl} \text{ \AA}$	Intensité	$d_{hkl} \text{ \AA}$	Intensité
<u>12,092</u>	m	<u>4,196</u>	f	<u>2,417</u>	F
<u>9,137</u>	M	<u>3,735</u>	f	<u>2,232</u>	f
<u>8,505</u>	f	<u>3,417</u>	f	<u>2,163</u>	m
<u>7,668</u>	t.f.	<u>3,266</u>	f	<u>1,938</u>	m
<u>7,284</u>	t.f.	<u>3,055</u>	M	<u>1,864</u>	m
<u>5,662</u>	FF	<u>2,926</u>	m	<u>1,744</u>	F
<u>5,050</u>	m	<u>2,829</u>	FF	<u>1,710</u>	f
<u>4,826</u>	m	<u>2,612</u>	M	<u>1,682</u>	f
<u>4,465</u>	f	<u>2,518</u>	F	<u>1,640</u>	f

TABLEAU N° 69 : Distances interréticulaires du composé obtenu par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$

———— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$

----- d_{hkl} qui correspondraient à $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$

II - Résultats obtenus au diffractomètre à basse température.

Cette étude a été entreprise afin de chercher si le schéma réactionnel (I) était modifié en opérant à basse température et de déceler éventuellement la formation d'un composé intermédiaire.

Les produits de la réaction du chlorure de nitrosyle sur les trichlorures monoalcanoates de titane sont préparés directement dans l'appareil en condensant à -50°C le chlorure de nitrosyle sur le trichlorure monoalcanoate préalablement déposé en fine couche sur le porte échantillon. Pour les cinq trichlorures étudiés, on met en évidence la formation du composé $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ au cours de la réaction. Ceci est en bon accord avec les résultats indiqués précédemment et confirme le schéma réactionnel proposé (équation 1), quelle que soit la température. En opérant à basse température, nous avons pu vérifier que $\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ se comportait de la même façon que les autres trichlorures monoalcanoates de titane.

En ce qui concerne la mise en évidence de la formation des composés $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ les résultats obtenus ne permettent pas une identification aussi bonne qu'en Debye Scherrer. En conséquence, il n'a pas été possible d'obtenir un diagramme même partiel du composé $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$.

Deux explications de ces résultats peuvent être avancées :

1/ Les deux techniques utilisées ne sont pas absolument équivalentes. Les enregistrements au diffractomètre sont médiocres pour les petits angles de diffraction alors qu'en Debye Scherrer, la précision est bonne dans ce domaine. C'est là précisément que les dichlorures dialcanoates diffractent le plus.

2/ La répartition des composés $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ n'est pas régulière et les cristaux du premier semblent "masquer" ceux du second.

D/ Etude spectrale infrarouge des composés obtenus par action de NOCl sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

Les spectres infrarouges sont réalisés en utilisant le nujol ou le fluorolube comme milieu dispersif. Nous avons limité notre travail à l'étude des substances préparées par action de NOCl sur trois trichlorures monoalcanoates $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$. Comme précédemment, nous sommes amené à comparer les résultats obtenus à ceux enregistrés pour les composés $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$. Les tableaux (70) (71) (72) permettent de réaliser ces comparaisons.

Substance étudiée		$\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		Attributions
Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	
2150	m	2145	m			$\nu \text{ NO}^+ (110)$
1810	F	1805	F			$\nu \text{ NO (NOCl libre)}$
1650	FF			1650	FF	} $\nu_{\text{as}} (\text{COO})$
1545	FF			1550	FF	
		1480	f			
1400	FF			1425	F	$\nu_{\text{s}} (\text{COO})$
1230	f			1240	f	
				1045	m	
1020	M			1020	m	
725	FF			740	F	
640	m			650	m	
610	m			615	m	
		580	f			
550	m			560	f	
490	M	490	m	490	m	
400	M			410	F	

TABEAU N° 70 : Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé formé par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

Substance étudiée		$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{NOCl}$		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ mélange des formes α et β		Attributions
Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	
2140	f	2145	m			$\nu \text{NO}^+ (110)$
1810	F	1805	F			$\nu \text{NO} (\text{NOCl libre})$
1655	F			1650	F	} $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1605	F	1		1600	F	
1525	F			1520	F	
		1480	f			$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1400	F			1405	F	
1330	f			1300	m	
1275	F			1270	F	
1080	m			1080	M	
1015	f			1020	m	
900	f			900	f	
800	m			800	m	
725	f			725	M	
680	f			680	m	
575	f	580	f			
555	f			560	f	
515	m			525	m	
490	m	490	M			
400	f			410	M	

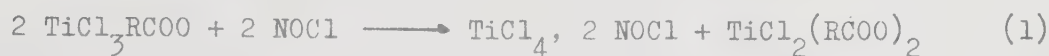
TABEAU N° 71 : Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé formé par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

Substance étudiée		$\text{TiCl}_4, 2 \text{ NOCl}$		$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$		Attributions
Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	
2150	f	2145	m			$\nu \text{ NO}^+ (110)$
1810	F	1805	F			$\nu \text{ NO (NOCl libre)}$
1650	F			1655	F	} $\nu_{\text{as}} (\text{COO})$
1520	F			1520	F	
1485	m	1480	f	1480	m	
1455	m					
1415	F			1420	F	$\nu_{\text{s}} (\text{COO})$
1350	m			1365	M	
1220	F			1225	m	
				1200	f	
1025	f			1030	f	
720	F			730	F	
610	m			610	m	
590	m	580	f	590	M	
540	m			545	m	
490	M	490	M			
450	M			450	M	

TABLEAU N° 72 : Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé formé par action de NOCl sur $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$.

L'étude des tableaux (70) (71) (72) indique que l'action de NOCl sur les TiCl_3RCOO provoque la formation des composés TiCl_4 , 2 NOCl et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Les résultats infrarouges confirment le schéma réactionnel (1)



proposé après l'étude des diagrammes de poudre.

Remarque :

On note dans le spectre infrarouge de TiCl_4 , 2 NOCl une absorption à 1800 cm^{-1} . Cette bande a déjà été notée par SHARP et THORLEY (110) et peut être attribuée à la présence de NOCl libre.

Du chlorure de nitrosyle doit se former par décomposition thermique de TiCl_4 , 2 NOCl dans le faisceau infrarouge. La présence de TiCl_4 libre peut d'ailleurs être mise en évidence par la bande d'absorption notée à 490 cm^{-1} .

L'étude spectrale infrarouge n'aurait pas été suffisante à elle seule pour établir le mécanisme réactionnel de l'action de NOCl sur les TiCl_3RCOO . Une décomposition thermique de la substance étudiée due à l'élévation de température dans le faisceau infrarouge pouvant toujours être envisagée. Par chauffage à 50°C en tube scellé et sous vide, il est possible de séparer les dichlorures dialcanoates de titane du composé TiCl_4 , 2 NOCl. Ce dernier se sublime et se dépose dans la partie froide de l'appareil.

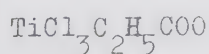
L'étude des diagrammes de poudre s'est révélée un outil très efficace pour notre travail et la mise au point d'un dispositif permettant d'utiliser un diffractomètre à basse température nous fut très précieuse.

CONCLUSION

La réaction du chlorure de nitrosyle sur les trichlorures monoalcanoates de titane répond à l'équation :



Les produits de la réaction ont été caractérisés dans le cas de :



Avec $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ seule la formation du composé TiCl_4 , 2 NOCl a pu être vérifiée. Le composé $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B réagit avec le chlorure de nitrosyle de la même manière que la forme A mais la vitesse

de la réaction est très lente.

Dans toutes les études de tension de vapeur que nous avons effectuées, nous avons mesuré des pressions P inférieures aux pressions P'.

Nous attribuons ce phénomène à la porosité des solides qui sont au contact de NOCl. Au laboratoire ce phénomène a d'ailleurs été noté avec le chlorure de nitrosyle pour d'autres composés du titane.

1/ Pour les dichlorures dialcanoates de titane et d'étain les différences entre P et P' restent faibles.

2/ Dans le cas des trichlorures monoalcanoates de titane, les différences $P' - P$ sont plus importantes qu'en 1/ alors qu'elles devraient être du même ordre de grandeur puisque NOCl réagit sur les trichlorures monoalcanoates de titane pour former $TiCl_2(RCOO)_2$.

Nous pensons que la porosité des dichlorures dialcanoates de titane obtenus par action directe de $TiCl_4$ sur les acides organiques ou par action de NOCl sur les trichlorures monoalcanoates peut différer notablement. Nous avons vérifié que la porosité du composé $TiCl_4, 2 NOCl$ était négligeable.

CHAPITRE II - ACTION DE L'ACETONITRILE ET DU PROPIONITRILE SUR LES CHLORURES
ALCANOATES DE TITANE (IV)

Trois types d'expériences ont été réalisées:

A/ Action de CH_3CN et $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sur les trichlorures monoalcanoates de titane en milieu dilué par un solvant. Les proportions des réactifs sont d'une mole de nitrile pour une mole de trichlorure monoalcanoate.

B/ Action de CH_3CN et $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ en excès sur les dichlorures dialcanoates de titane. Les nitriles constituent dans ces expériences les milieux réactionnels.

C/ Action de CH_3CN et $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ en excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane. Les nitriles constituent les milieux réactionnels.

A température ordinaire, l'acétonitrile ne réagit pas sur les dichlorures dialcanoates d'étain.

A/ Action d'une mole de nitrile sur une mole de trichlorure monoalcanoate de titane en milieu dilué par un solvant.

Nous avons réalisé l'étude de l'action de l'acétonitrile sur les trichlorures monoalcanoates de titane décrits dans la première partie.

Afin de vérifier que les résultats obtenus ne sont pas particuliers au nitrile envisagé, nous avons été amené à étudier également la réactivité du propionitrile sur le trichlorure monoacétate de titane.

I.- Résultats enregistrés avec l'acétonitrile.

Les expériences ont été menées de la même manière quelle que soit la substance de départ. Elles ont porté sur :

1/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A

2/ $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$

3/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$

4/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$

5/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$

a/ Mode opératoire :

Le trichlorure monoalcanoate est mis en suspension dans le solvant utilisé (tétrachlorure de carbone). Il y a dissolution partielle du composé introduit. Ce phénomène est très limité dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ mais est très important pour les autres trichlorures monoalcanoates.

Une bonne agitation est assurée grâce à un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Le nitrile préalablement dilué dans du tétrachlorure de carbone est introduit lentement dans le mélange réactionnel. La phase solide prend un aspect pâteux. L'agitation permet de la maintenir en suspension dans le liquide. Au bout de deux heures, on obtient un solide bien pulvérulent alors que le solvant reste fortement coloré en jaune. Les produits solides ainsi obtenus sont filtrés, lavés au tétrachlorure de carbone, puis séchés sous vide.

b/ Analyse des substances solides obtenues :

Action de CH_3CN sur:	% calculés pour la composition globale $\text{TiCl}_3\text{RCOO}, \text{CH}_3\text{CN}$			% trouvés		
	Ti	Cl	N	Ti	Cl	N
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$	18,84	41,81	5,50	17,52	41,71	4,90
$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	17,85	39,64	5,22	17,38	40,60	6,49
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	16,96	37,66	4,96	17,77	50,80	10,07
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$	16,96	37,66	4,96	18,13	52,80	10,27
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\text{CCOO}$	16,16	35,88	4,72	17,25	49,85	9,70

TABEAU N° 73 : Analyses chimiques des substances obtenues par action d'une mole de CH_3CN sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

L'analyse chimique montre que, pour les dérivés de l'acide acétique et de l'acide propionique, les substances obtenues correspondent à la composition globale $\text{TiCl}_3\text{RCOO}, \text{CH}_3\text{CN}$. Il y aurait donc réaction d'une mole d'acéto-nitrile par mole de trichlorure monoalcanoate.

Dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$, les résultats de l'analyse chimique des solides obtenus ne correspondent pas à la composition globale $\text{TiCl}_3\text{RCOO}, \text{CH}_3\text{CN}$ mais à celle du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ pour lequel % Ti = 17,61 % Cl = 52,10 % N = 10,29.

Ces résultats semblent contradictoires mais l'interprétation des spectres infrarouges ainsi que celle des diagrammes de poudre nous permettront d'expliquer cette réaction sans ambiguïté.

c/ Etude spectrale infrarouge :

1/ Les spectres d'absorption infrarouge des substances obtenues à partir de $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$, et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}$ sont identiques à celui du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (figure 38).

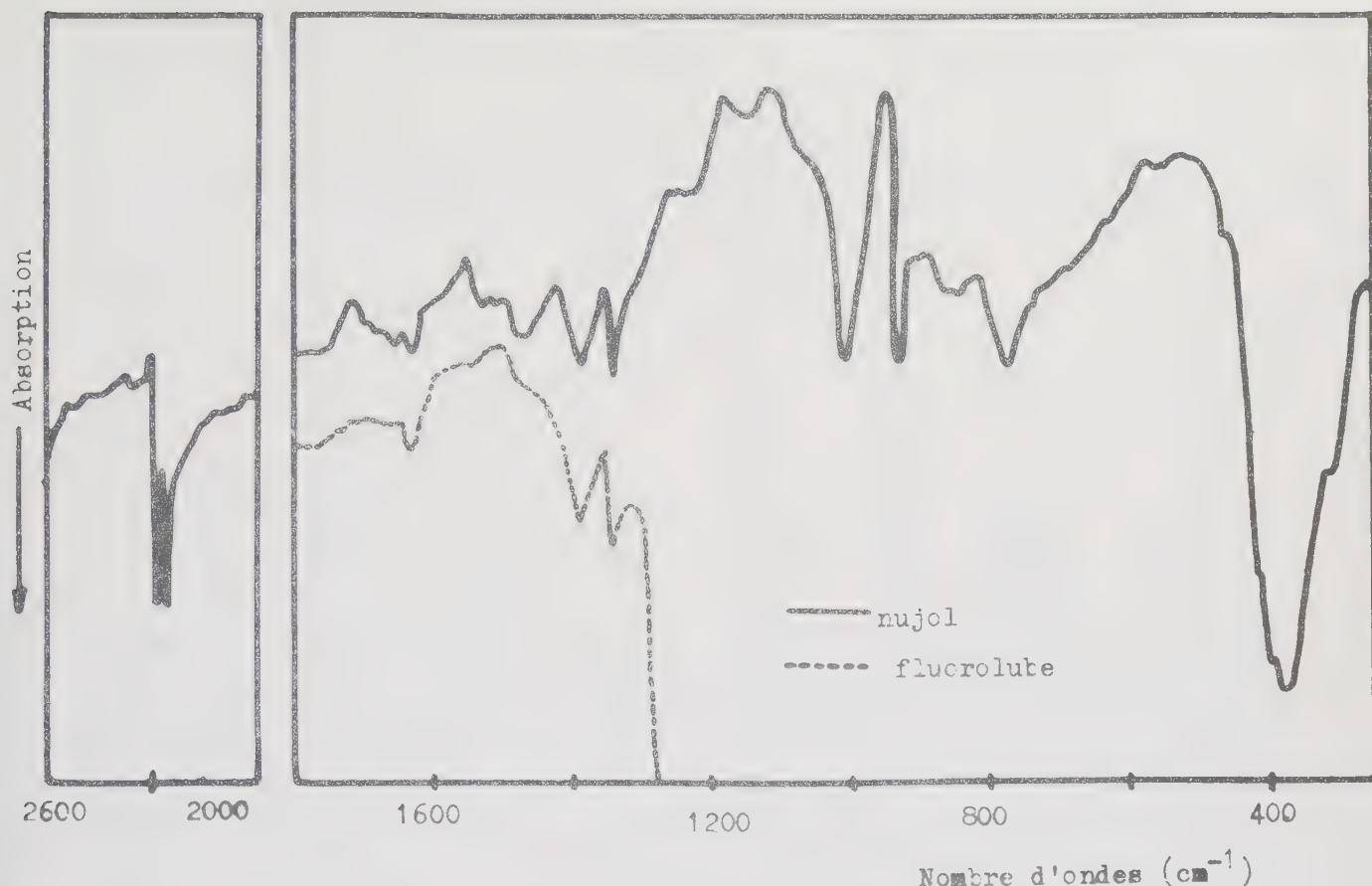


Figure N°38: Etude spectrale infrarouge du composé $\text{TiCl}_4, 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Le composé $\text{TiCl}_4, 2\text{CH}_3\text{CN}$ a été préparé selon la méthode décrite par EMELEUS et RAO (111). Son spectre infrarouge (figure 38) correspond à celui indiqué par RAO (112). Les deux bandes d'absorption à 2280 et 2305 cm^{-1} caractérisent la présence de groupements CH_3CN coordonnés (113). Dans CH_3CH libre, ces deux absorptions se trouvent à 2250 et 2290 cm^{-1} .

La formation du composé $\text{TiCl}_4, 2\text{CH}_3\text{CN}$ par action d'une mole d'acétonitrile sur une mole de trichlorure monobutyrate, monoisobutyrate et monopivalate de titane est confirmée.

2/ Etude spectrale infrarouge des substances obtenues dans le cas de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ (tableau 74) et de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ (tableau 75). Cette étude nous permet de conclure à la formation des composés $\text{TiCl}_4, 2\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ suivant les équations :



Substance étudiée		$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
Nbre ondes (cm^{-1})	Int	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.
2300	M	2305	F		
2272	M	2275	F		
1650	F			1650	FF
1540	F			1550	FF
1420					
1400 massif	F	1400	m	1420	F
1355		1355	m	1240	M
				1045	m
1020	M	1015	F	1020	m
935	m	935	F		
780	f			740	F
715	F				
640	f			650	m
610	f			615	m
555	f			560	f
				490	f
				410	F
405	F	390 large	FF		
370	F			375	f

TABLEAU N° 74 : Interprétation du spectre infrarouge de la substance obtenue par action d'une mole d'acétonitrile par mole de trichlorure monoacétate de titane.

Substance étudiée		$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ variété α	
Nbre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre d'ondes (cm^{-1})	Int.
2300	m	2305	F		
2275	m	2275	F		
1655	F			1650	F
1520	F			1525	F
1420	F			1425	m
1400	F	1400	m	1405	F
		1355	m		
1295	m			1300	m
1265	f			1265	m
				1240	f
1075	m			1080	M
1015	M	1015	F	1020	m
935	M	935	F		
725 large	F			725 large	F
				580	f
				485	f
405	F	390 large	FF	410	F
355	F			360	F

TABEAU N° 75 : Interprétation du spectre infrarouge de la substance obtenue par action d'une mole d'acétonitrile par mole de trichlorure monopropionate de titane.

d/ Les diagrammes de poudre confirment les résultats précédents.

1/ Le tableau (76) permet de comparer les diagrammes de poudre des substances obtenues à partir de $\text{TiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ et $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ à celui du composé $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$.

On en conclut que dans les trois cas la substance solide isolée est bien $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Ceci confirme les résultats de l'analyse chimique et de l'étude spectrale infrarouge.

Produit de la réaction d'une mole de CH_3CN sur :							
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$		$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$		$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
6,522	F	6,520	FF	6,522	FF	7,547	ff
5,983	FF	5,971	FF	5,973	FF	6,520	FF
				5,430	f	5,973	FF
4,757	m	4,780	m	4,774	m	5,438	f
4,373	m	4,380	M	4,374	M	4,773	m
4,086	M	4,081	F	4,097	F	4,374	M
3,380	m	3,390	m	3,397	M	4,061	F
3,251	f	3,266	f	3,272	M	3,378	M
				3,058	m	3,251	m
2,902	m	2,904	M	2,898	m	3,060	M
2,754	f	2,757	f			2,901	M
				2,671	f	2,752	f
2,601	m	2,604	f	2,600	f	2,670	f
2,368	f	2,367	f			2,598	f
2,238	f	2,240	f	2,241	f	2,368	f
		1,994	f	1,993	f	2,215	m
						1,993	f

TABLEAU N° 76 : Comparaison des diagrammes de poudre des solides obtenus par action d'une mole de CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$, $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ et du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$.

2/ Composés solides obtenus à partir de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

Les tableaux (77) et (78) permettent de confirmer les résultats de l'analyse chimique et de l'étude spectrale infrarouge, à savoir la formation des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Produit obtenu à partir de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Int.
9,418	f			9,331	M
7,582	f	7,547	ff		
7,152	m			7,201	F
6,570	F	6,520	FF	6,644	FF
5,989	F	5,973	FF	6,001	F
5,471	m	5,433	f	5,415	m
5,099	f				
4,757	f	4,773	m		
4,374	m	4,374	M		
4,093	M	4,061	F		
3,793	M			3,770	FF
3,590	m			3,597	M
3,382	m	3,378	M	3,382	M
3,260	m	3,251	m	3,265	f
3,092	m	3,060	M	3,133	f
2,636	f			2,652	M
2,372	f	2,367	f	2,394	m
2,244	f	2,215	m		

TABIEAU N° 77 : Comparaison du diagramme de poudre du solide obtenu par action d'une mole de CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à ceux des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$

— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Produit obtenu à partir de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ 25		$\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$		$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
<u>8,143</u>	F			8,229	FF
<u>7,493</u>	ff	7,547	ff	7,452	f
<u>7,053</u>	M			7,073	F
<u>6,554</u>	FF	6,520	FF	6,637	F
<u>5,989</u>	FF	5,973	FF	5,890	f
<u>5,535</u>	f	5,438	f	5,549	m
<u>4,782</u>	f	4,773	m	4,739	m
<u>4,652</u>	f				
<u>4,378</u>	f	4,374	M		
<u>4,139</u>	F	4,061	F	4,164	m
<u>4,016</u>	F			4,027	M
<u>3,699</u>	F			3,710	F
<u>3,524</u>	m			3,543	m
<u>3,338</u>	m	3,378	M	3,332	m
<u>3,051</u>	f				
<u>2,903</u>	m	3,251	M	2,907	M
<u>2,743</u>	f	3,060	f	2,751	f
<u>2,598</u>	m	2,367	f	2,622	f
				2,559	f

TABEAU N° 78 : Comparaison du diagramme de poudre du solide obtenu par action d'une mole de CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à ceux des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α .

———— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$

----- d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ forme α .

II.- Action du propionitrile sur le trichlorure monoacétate de titane.

En milieu dilué par du tétrachlorure de carbone, le propionitrile réagit mole à mole avec le trichlorure monoacétoate de titane. Il se forme un mélange équimoléculaire de composés $TiCl_4$, $2 C_2H_5CN$ et $TiCl_2(CH_3COO)_2$ de titane.

La réaction a lieu suivant le schéma :



Le mode opératoire est identique à celui décrit pour l'acétonitrile.

Nous donnons ici pour la substance solide isolée les résultats de l'analyse chimique, l'étude spectrale infrarouge et le diagramme de poudre.

a/ analyse chimique pour la composition globale

	% calculés			% trouvés		
	Ti	Cl	N	Ti	Cl	N
$TiCl_3CH_3COO, C_2H_5CN$	17,85	39,63	5,21	17,30	40,15	5,88

Substance étudiée		$\text{TiCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.	Nbre ondes (cm^{-1})	Int.
2280	M	2278	F		
1655	FF			1650	FF
1545	FF			1550	FF
1425	F			1425	F
1410	F	1405	m		
1375	f				
1235	m	1250	f	1240	M
		1065	M	1045	m
1020	F	1000	m	1020	m
955	t.f.				
		840	F		
730	F	770	F	740	f
665	t.f.				
645	m			650	m
610	m			615	m
560	m	560	m	560	f
480	F			490	f
410	F			410	F
370	F	380 large	FF		

TABLEAU N° 79 : Interprétation du spectre infrarouge du composé obtenu par action d'une mole de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

Remarque : Le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ a été préparé selon la méthode décrite par EMELEUS et RAO (111). L'étude spectrale infrarouge de ce composé (tableau 79) correspond à celle indiquée par RAO (112). La bande d'absorption à 2278 cm^{-1} correspond à la vibration ν_{CN} des groupements $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ coordonné (113). (Dans le propionitrile libre ν_{CN} est à 2250 cm^{-1}).

Produit obtenu à partir de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$		$\text{TiCl}_2, (\text{CH}_3\text{COO})_2$	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
<u>9,408</u>	f			9,331	M
<u>8,032</u>	F	8,032	F		
<u>7,240</u>	m			7,201	F
<u>6,682</u>	M			6,644	FF
<u>6,307</u>	F	6,292	F	6,321	F
<u>6,000</u>	M	5,955	m	6,001	F
<u>5,451</u>	f	5,505	f	5,415	m
<u>5,175</u>	f	5,155	m		
<u>4,925</u>	f			4,924	m
<u>4,464</u>	F	4,463	F		
<u>4,210</u>	m	4,205	m		
<u>3,806</u>	M			3,770	F
<u>3,605</u>	m	3,576	m	3,597	M
<u>3,425</u>	m	3,395	f	3,382	m
<u>3,278</u>	m			3,265	f
<u>3,005</u>	f	3,003	f		
<u>2,919</u>	m	2,926	m	2,905	M
<u>2,845</u>	f	2,846	f		
<u>2,720</u>	f	2,746	f		
<u>2,659</u>	f	2,689	f	2,652	M
<u>2,585</u>	f	2,581	m		
<u>2,474</u>	f			2,463	m
<u>2,405</u>	f			2,394	
<u>2,019</u>	f			2,017	m
<u>1,712</u>	f	1,709	m		

TABLEAU N° 80 : Comparaison du diagramme de poudre du solide obtenu par action d'une mole de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à ceux des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

—— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$
 ---- d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

CONCLUSION :

Avec des proportions d'une mole de nitrile par mole de trichlorure monoalcanoate de titane en milieu dilué par du tétrachlorure de carbone, nous avons caractérisé à l'état solide les composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{ R'CN}$ au cours de toutes les expériences.

Seuls le dichlorure diacétate et le dichlorure dipropionate de titane ont pu être mis en évidence à l'état solide dans l'étude de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ et de $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$.

Dans les autres cas, les dichlorures dialcanoates de titane n'ont pu être identifiés dans la phase solide. Ce résultat n'est pas surprenant puisque nous avons vu dans le chapitre I de la première partie que $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ et $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$ n'ont pu être isolés et que la préparation du dichlorure dipivalate est toujours délicate.

L'action d'une mole de nitrile sur une mole de trichlorure monoalcanoate de titane se traduit donc par l'équation :



Ce mécanisme est comparable à celui indiqué pour l'action du chlorure de nitrosyle sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

B/ Action de l'acétonitrile et du propionitrile en excès sur les dichlorures dialcanoates de titane (le milieu réactionnel est constitué par le nitrile).

Les substances étudiées ont été :

- 1/ $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 2/ $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ mélange des formes α et β
- 3/ $\text{TiCl}_2 \left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} \right]_2$
- 4/ $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$
- 5/ $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$

Les modes opératoires étant différents d'un produit à l'autre, nous envisageons chaque cas séparément.

I.-Action des nitriles sur le dichlorure diacétate de titane

a/ Acétonitrile.

Les quantités de réactifs mis en présence sont de 1 g. de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (4,2 millimoles) pour 5 g. d'acétonitrile (121,8 millimoles). Au début de la réaction, on observe une dissolution partielle, mais importante, du dichlorure diacétate de titane. Le liquide réactionnel se colore en jaune et après quelques minutes, il se forme rapidement une nouvelle phase solide. On laisse la réaction évoluer pendant quelques heures en maintenant une bonne agitation. On filtre et l'on étudie d'une part le solide formé et, d'autre part, le filtrat (phase liquide).

Etude du solide.

Après lavage au tétrachlorure de carbone et séchage sous vide, la substance solide a été étudiée (analyse, spectre infrarouge et diagramme de poudre).

1/ Analyse chimique :

Elle indique la présence des éléments titane, chlore, azote et des groupements CH_3COO .

% trouvés			
Ti	Cl	CH_3COO	N
20,95	31,22	26,54	6,73

Ces résultats permettent de conclure à la présence de 2,015 atomes de chlore par atome de titane et de 0,94 groupement CH_3COO par groupement CH_3CN .

Le diagramme de poudre réalisé sur le solide analysé précédemment est différent de celui de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Tableau 81). Ceci confirme la réactivité de CH_3CN sur le dichlorure diacétate de titane.

$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
8,207	FF	3,966	f	2,602	m
7,132	FF	3,791	m	2,443	m
5,772	FF	3,690	FF	2,335	m
5,076	F	3,376	m	2,217	m
4,871	f	3,030	M	2,084	m
4,478	f	2,924	f	2,045	f
4,276	m	2,795	M	1,570	f
		2,717	M	1,527	f
				1,481	f

TABLEAU N° 81 : Diagramme de poudre de la substance solide isolée dans l'action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

3/ Etude spectrale infrarouge :

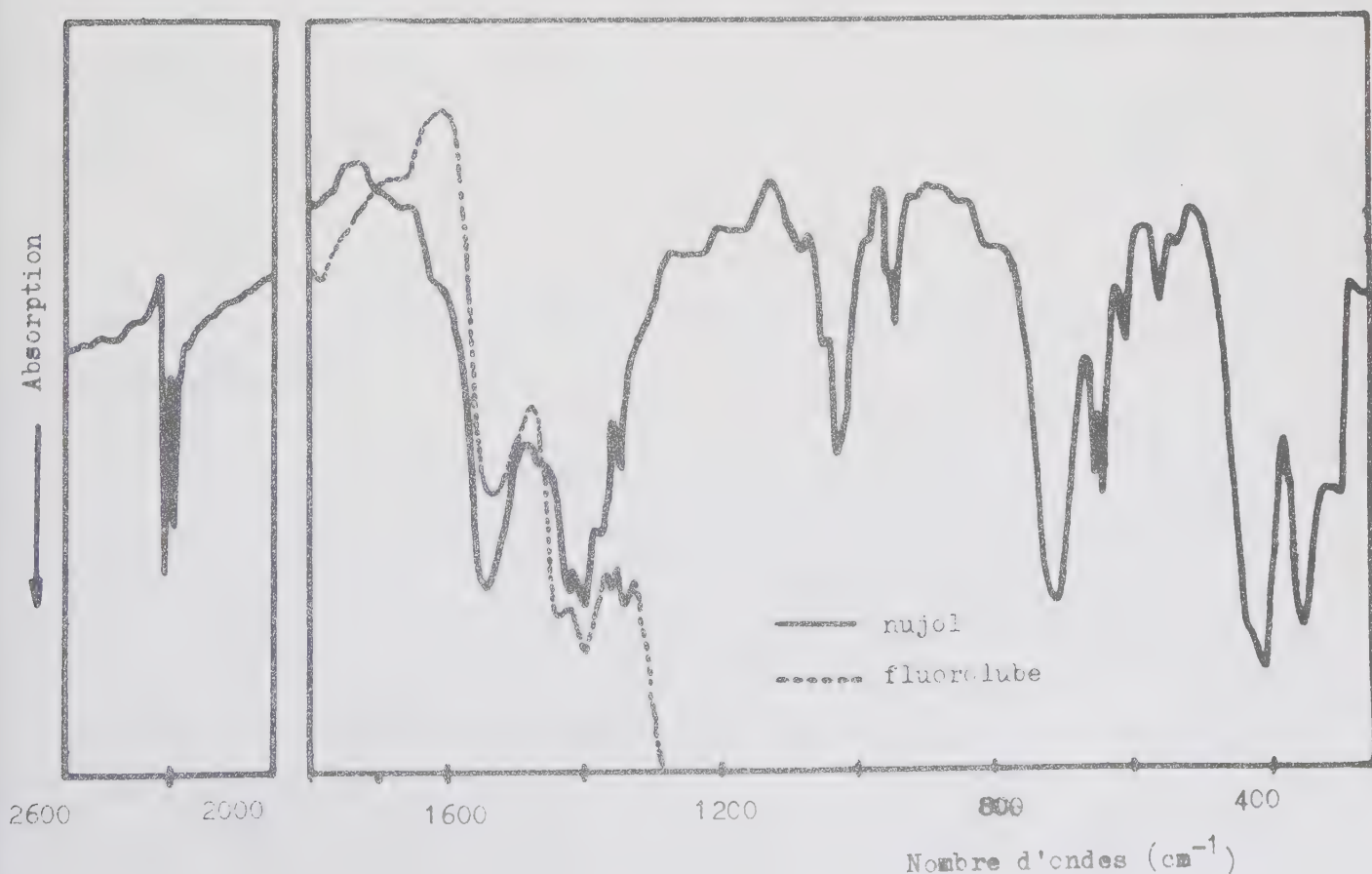


Figure N°39: Etude spectrale infrarouge du composé solide obtenu par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

L'étude spectrale infrarouge confirme les résultats de l'analyse chimique : la présence d'acétonitrile complexé (absorption à 2315 et à 2290 cm^{-1}) et du groupement CH_3COO (absorption à 1535 et à 1400 cm^{-1}).

Etude du filtrat :

Une distillation fractionnée du filtrat permet de recueillir un liquide incolore. L'étude spectrale infrarouge de ce liquide a été réalisée.

Le tableau 82 permet de comparer ces résultats à ceux correspondant aux spectres infrarouges des solutions d'acide acétique et d'anhydride acétique dans l'acétonitrile.

Les bandes d'absorption à 1750 et 1720 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations ν_{CO} des formes monomère et dimère de l'acide acétique.

Nous pouvons conclure à la formation d'acide acétique au cours de l'action de l'acétonitrile sur le dichlorure diacétate de titane. Ce résultat est surprenant comme nous le verrons par la suite lorsque nous tenterons d'expliquer cette réaction.

Absorptions dues aux vibrations ν_{CO}					
CH_3COOH dans CH_3CN		$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ dans CH_3CN		liquide étudié	
Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Int.
1750	F	1830	F	1750	F
1720	M	1755	F	1720	F

TABLEAU N° 82

b/ propionitrile :

La réaction est comparable à celle décrite précédemment pour l'acétonitrile.

Nous avons mis en réaction 1,5 g. de dichlorure diacétate (6,35 millimoles) de titane pour 5 g. de propionitrile (93,5 millimoles). Il y a dissolution partielle de la substance solide, puis formation d'un précipité après quelques minutes.

Comme précédemment, dans le cas de l'action de CH_3CN , nous filtrons afin d'étudier d'une part le solide formé et, d'autre part, la phase liquide.

Etude du solide :

La substance solide formée est lavée au tétrachlorure de carbone avant d'être séchée sous vide et étudiée (analyse chimique, diagramme de poudre et étude spectrale infrarouge).

1/ Analyse chimique :

Les éléments chlore, titane, azote, ainsi que les groupements CH_3COO ont été dosés

% trouvés			
Ti	Cl	N	CH_3COO
20,09	29,67	5,94	24,69

Ces résultats indiquent la présence de 1,997 atomes de chlore par atome de titane et de 0,987 groupement CH_3COO par groupement $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

2/ Diagramme de poudre :

$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
8,836	F	4,035	m	2,903	M
8,098	f	3,887	F	2,757	m
6,997	F	3,789	f	2,575	M
6,104	F	3,496	ff	2,439	m
5,608	f	3,415	m	2,383	f
5,289	F	3,306	m	2,260	m
4,807	f	3,203	F	2,195	F
4,468	f			2,063	m
4,138	f	3,033	f	1,988	m

TABLEAU N° 83 : Diagramme de poudre de la phase solide formée par action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

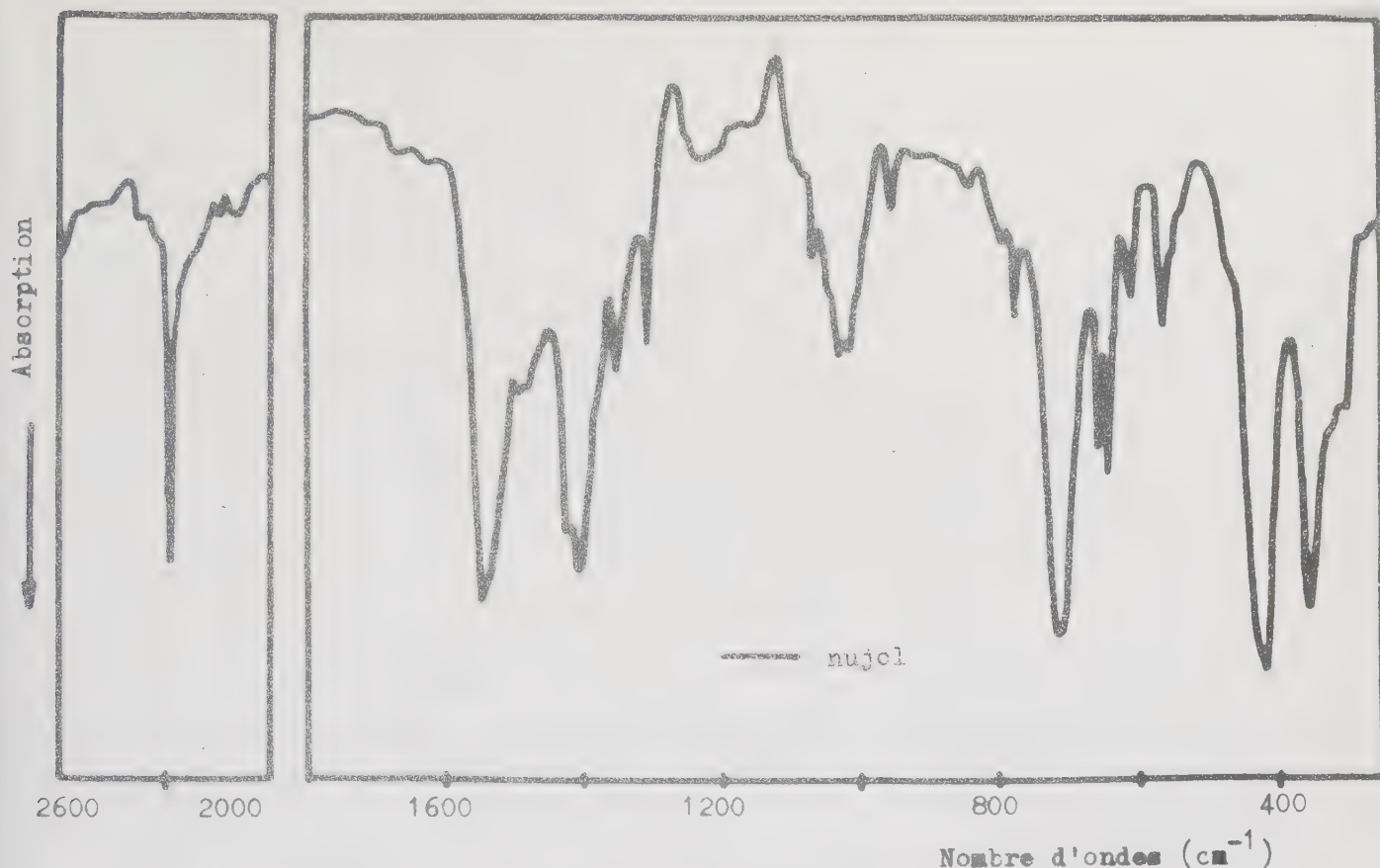


Figure N°40: Etude spectrale infrarouge du composé solide obtenu par action de C_2H_5CN en excès sur $TiCl_2(CH_3COO)_2$.

Le spectre infrarouge de la figure (40) confirme les résultats de l'analyse chimique, à savoir la présence de propionitrile associé (ν_{CN} à 2288 cm^{-1}) et de groupements CH_3COO (ν_{COO} à 1550 et à 1415 cm^{-1}).

En conclusion, l'action du propionitrile sur le dichlorure diacétate de titane est absolument comparable à celle de l'acétonitrile décrite précédemment.

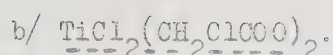
Etude du filtrat :

L'étude spectrale infrarouge du filtrat permet de caractériser la présence d'acide acétique (bandes d'absorption pointées à 1750 et 1720 cm^{-1}).

II.- Action de l'acétonitrile sur les autres dichlorures dialcanoates de titane.

a/ $TiCl_2(C_2H_5COO)_2$ (mélange des formes α et β) et $TiCl_2[(CH_3)_3CCOO]_2$.

Ces composés se dissolvent dans l'acétonitrile (environ 1 g. de substance pour 5 g. de CH_3CN). Par étude infrarouge, il est alors possible de prouver la présence d'acide organique dans les milieux réactionnels. L'évaporation sous vide de ces solutions ne conduit pas à la formation de solides cristallisés mais à des masses brunes visqueuses qui ont été abandonnées.



La solubilité du dichlorure di-monochloracétate de titane dans CH_3CN est peu importante. Cette dissolution provoque, dans le milieu réactionnel, la formation d'acide monochloracétique (identifié par étude infrarouge). En partant d'une solution d'acétonitrile saturée en $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$ et en concentrant sous vide, on obtient un solide. L'évaporation doit être arrêtée lorsqu'il reste encore quelques cm^3 de liquide si l'on veut obtenir une substance solide de bonne qualité. Dans ces conditions, le rendement de la réaction reste très faible. Le produit obtenu est lavé au benzène, puis séché sous vide. Nous réalisons son analyse chimique, son diagramme de poudre ainsi que son étude spectrale infrarouge.

Analyse chimique :

Les éléments titane, chlore minéral, chlore organique et azote ont été dosés.

% trouvés			
Ti	Cl minéral	CH_2ClCOO	N
17,73	26,71	40,03	5,38

De ces résultats, nous concluons à la présence de 2,08 atomes de chlore minéral par atome de titane et de 1,11 groupements CH_2ClCOO par groupement CH_3CN .

Diagramme de poudre :

$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
9,261	F	3,813	FF	2 411	m
8,237	F	3,594	F	2,276	m
7,599	m	3,386	f	2,142	f
5,704	F	3,181	f	1,993	ff
5,288	m	3,033	ff	1,939	f
4,977	m	2,964	m	1,765	m
4,607	m	2,886	m	1,640	f
4,325	m	2,542	ff	1,529	f
4,098	m	2,481	ff		

TABEAU N° 84 : Diagramme de poudre de la substance solide obtenue par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$

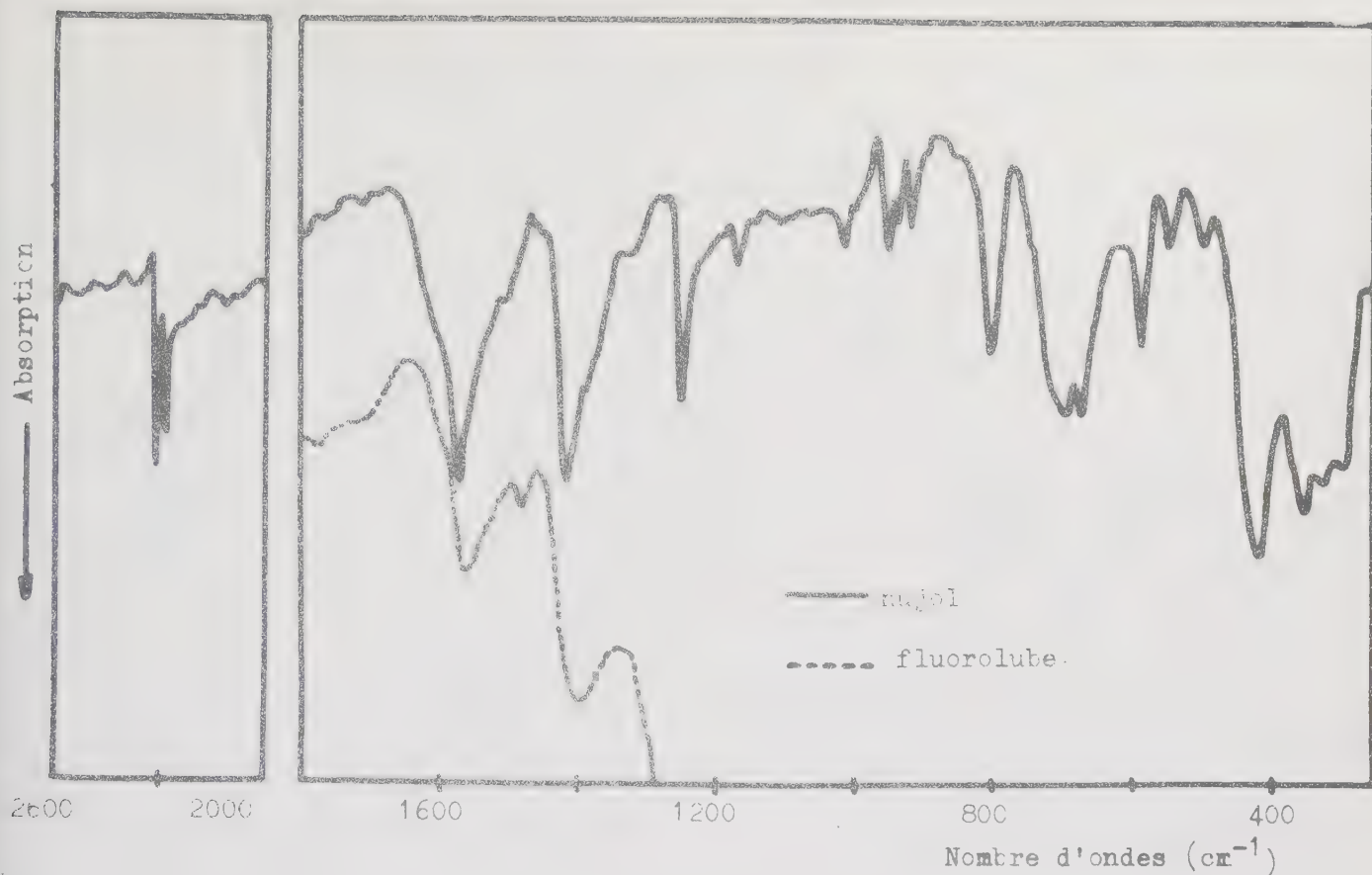


Figure N°41: Etude spectrale infrarouge du composé solide obtenu par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$.

L'étude spectrale infrarouge met en évidence la présence d'acétonitrile coordonné (ν_{CN} à 2312 et à 2288 cm^{-1}) et de groupements CH_2ClCOO (ν_{CO} à 1575 et à 1420 cm^{-1}).



La dissolution du dichlorure di-dichloracétate dans l'acétonitrile est rapide et très importante. Par étude spectrale infrarouge, nous pouvons caractériser la formation d'acide dichloracétique dans le milieu réactionnel. L'évaporation sous vide de la phase liquide aboutit à la formation d'une substance solide amorphe aux rayons X et dont l'analyse chimique est variable d'une expérience à l'autre.

Il est toutefois intéressant de considérer l'étude spectrale infrarouge de ces substances (figure 42) : les résultats sont comparables à ceux enregistrés précédemment dans l'action de l'acétonitrile sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$ et du propionitrile sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

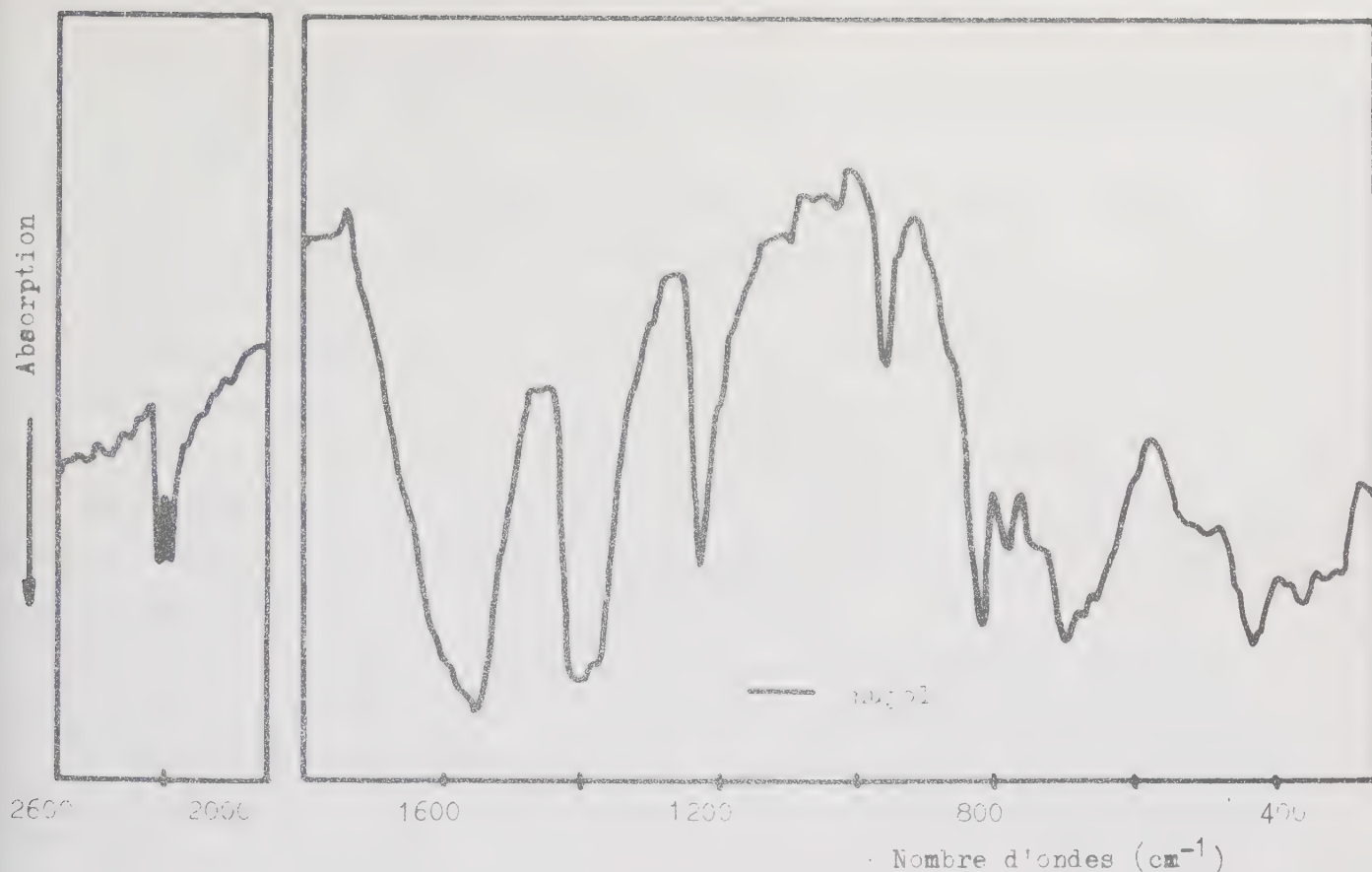


Figure N°42: Etude spectrale infrarouge du composé obtenu par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$.

On note des absorptions à 2314 et 2286 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à ν_{CN} de CH_3CN coordonné ainsi que deux larges bandes à 1550 et 1400 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν_{CO} du groupement CHCl_2COO .

CONCLUSION :

I°/ Les nitriles réagissent sur les dichlorures dialcanoates de titane. Pour les cinq substances étudiées, nous avons mis en évidence la formation d'acide RCOOH au cours de la réaction.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la présence d'acide dans le milieu réactionnel.

Hydrolyse

a/ Hypothèse partielle de la substance de départ par l'eau à l'état de trace dans les nitriles. Les teneurs en eau dans ces nitriles ont été déterminées par la méthode de Karl FISCHER. Nous trouvons pour l'acétonitrile $0,14\text{ mg}$ d'eau par gramme de CH_3CN et pour le propionitrile $0,1\text{ mg}$ d'eau par gramme de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Les quantités de dichlorures dialcanoates de titane et de nitriles sont telles qu'il faudrait que l'eau introduite soit en quantité 50 fois plus importante pour expliquer la formation d'acide à partir des groupements RCOO .

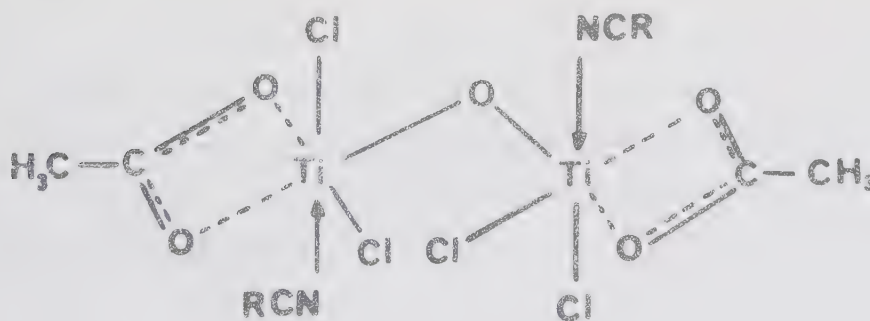
b/ Présence de groupements RCOOH dans les dichlorures dialcanoates de titane.

Cette hypothèse reste très improbable car les analyses chimiques de ces composés correspondent bien aux formules $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ et leurs spectres infrarouges ne présentent pas les bandes d'absorption caractéristiques des acides organiques. De plus, la détermination directe de la quantité de chlorure d'hydrogène formé au cours de la préparation du dichlorure diacétate de titane en milieu dilué par du tétrachlorure de carbone et avec des proportions de deux moles d'acide acétique par mole de TiCl_4 a été réalisée. HCl produit au cours de la réaction réalisée à température ordinaire est entraîné par un courant d'azote avant d'être absorbé par l'eau.

Les résultats d'un dosage acide-base indiquent que l'on a recueilli 1,89 moles de chlorure d'hydrogène par mole de tétrachlorure de titane, ce qui permet de conclure que la totalité de l'acide acétique a réagi et que le solide formé au cours de la réaction $(\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ne peut renfermer de groupement CH_3COOH .

La formation d'acide organique au cours de l'action des nitriles sur les dichlorures dialcanoates de titane reste encore inexpliquée.

2°/ La réaction de l'acétonitrile et du propionitrile sur le dichlorure diacétate de titane conduit à la formation de composés solides renfermant un groupement RCN par groupement CH_3COO . Les résultats des analyses chimiques nous amènent à envisager pour ces substances les formules du type :



La coordinence six du titane serait assurée par un pont oxygène entre deux atomes de titane.

Pour la formule envisagée ci-avant :

	% Ti	% Cl	% CH ₃ COO	% N
Ti ₂ OCl ₄ (CH ₃ COO) ₂ ·2 CH ₃ CN	21,12	31,26	26,01	6,17
Analyse chimique pour le composé obtenu par action de CH ₃ CN sur TiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂	20,95	31,22	26,54	6,73

Pour la formule	% Ti	% Cl	% CH ₃ COO	% N
Ti ₂ OCl ₄ (CH ₃ COO) ₂ ·2 C ₂ H ₅ CN	19,88	29,43	24,49	5,81
Analyse chimique pour le composé obtenu par action de C ₂ H ₅ CN sur TiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂	20,09	29,67	24,69	5,94

L'action de l'acétonitrile sur le dichlorure di-monochloracétate de titane est comparable à ce qui précède et la substance solide isolée correspondrait à Ti₂OCl₄(CH₂ClCOO)₂·2 CH₃CN

Pour la formule	% Ti	% Cl	% CH ₂ ClCOO	% N
Ti ₂ OCl ₄ (CH ₂ ClCOO) ₂ ·2 CH ₃ CN	18,33	27,13	35,77	5,36
Analyse chimique pour le composé obtenu par action de CH ₃ CN sur TiCl ₂ (CH ₂ ClCOO) ₂	17,73	26,71	40,03	5,38

3°/ Etude spectrale infrarouge des composés solides isolés au cours de l'action de CH₃CN sur TiCl₂(CH₃COO)₂ et TiCl₂(CH₂ClCOO)₂ ainsi que par action de C₂H₅CN sur TiCl₂(CH₃COO)₂.

Les bandes d'absorption notées dans les spectres de ces substances sont données dans le tableau 85. Leur attribution a été faite par comparaison avec les études spectrales infrarouges des composés TiCl₄·2 R'CN (R' = CH₃ et C₂H₅) d'une part, et des dichlorures dialcanoates de titane d'autre part (chapitre VII, tableau (40)).

On note :

a/ La présence de nitrile coordonné
fréquences ν_{CN} à 2314 et 2290 cm⁻¹ pour CH₃CN coordonné
à 2288 cm⁻¹ pour C₂H₅CN coordonné

b/ La présence de groupement RCOO.

Les deux bandes d'absorption à 1550 et 1410 cm⁻¹ caractérisent les fréquences $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. Nous avons noté dans

Substance solide obtenue dans l'action de CH_3CN en excès sur :				Substance solide obtenue dans l'action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		Attributions
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$		$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$		
Nb d'ondes cm^{-1}	Int.	Nb d'ondes cm^{-1}	Int.	Nb d'ondes cm^{-1}	Int.	
2316	F	2312	M	2314	M	ν_{CN} pour nitriles coordinés $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
2290	F	2288	M	2286	M	
1540	F	1575	F	1555	F	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ δ_{CH_3}
1425	f					
1400	F	1420	F	1400	F	ν_{CH_3} et $\nu_{\text{C-C}}$
1350	M					
1025	F	1255	M	1230	F	ν_{TiO} ν_{COO} et ν_{COO}
940	f			960	m	
		810	m	820	m	ν_{TiCl}
710	F	700	F	700	F	
655	f					
640	f					
555	f	550	f			
410	F	420	F	430	F	

TABLEAU N° 85 : Etude spectrale infrarouge des composés solides obtenus par action des nitriles en excès sur les dichlorures dialcanoates de titane.

l'étude spectrale infrarouge des dichlorures dialcanoates de titane trois bandes correspondant aux fréquences $\nu_{(\text{COO})}$ (1650 - 1550 et 1410 cm^{-1}). Nous avons conclu à la présence de deux types de groupements COO dans ces composés; des groupements COO bidentés et des groupements COO formant des ponts entre les atomes de titane.

L'action des nitriles sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$, provoque la formation de composés ne présentant plus de bande d'absorption à 1650 cm^{-1} . Ceci s'interprète en se référant aux travaux de CURTIS (78) à la disparition des groupements COO formant les ponts. Les substances ne présentent donc qu'un seul type de groupement COO (bidenté).

Les absorptions dues aux vibrations ν_{TiO} et ν_{TiCl} ne sont pas différentes de celles notées pour les dichlorures dialcanoates de titane (tableau 40).

C/ Action de l'acétonitrile et du propionitrile en excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane (le milieu est constitué par le nitrile).

Avec CH_3CN l'étude a porté sur :

1/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A et forme B

2/ $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$

3/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$

4/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$

5/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$

L'action du propionitrile n'a été envisagée que dans le cas du trichlorure monoacétate de titane (forme A).

Nous étudierons successivement l'action de l'acétonitrile et du propionitrile sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ puis celle de l'acétonitrile sur les autres trichlorures monoalcanoates de titane.

I.- Action de CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$

Il n'y a pas de différence dans la réactivité de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ envers l'acétonitrile que l'on parte de la forme A ou de la forme B. Nous mettons en réaction des quantités de réactifs d'environ un gramme de $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ pour 6 g. d'acétonitrile. La dissolution est rapide et totale après quelques instants. Cette opération est assez fortement exothermique et colore en jaune la phase liquide. L'étude spectrale infrarouge permet de caractériser la présence d'acide acétique (bandes d'absorption pointées à 1750 et 1715 cm^{-1} et attribuables aux fréquences C=O des formes monomères et dimères de l'acide acétique présentes en milieu nitrile). Il se forme rapidement un précipité jaune. Nous procédons alors à l'évaporation totale sous vide de la phase liquide. La substance solide ainsi obtenue est lavée au tétrachlorure de carbone, puis séchée sous vide.

Nous réalisons un diagramme de poudre, puis nous le comparons à ceux de TiCl_4 , 2 CH_3CN et du composé obtenu par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (tableau 86).

Produit de la réaction de CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$		$\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$		Produit de la réaction de CH_3CN sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	intensité
8,222	F			8,207	FF
7,126	F			7,132	FF
6,515	M	6,520	FF		
5,985	F	5,973	FF		
5,781	F			5,772	FF
5,082	m			5,076	F
4,861	f	4,773	m	4,871	f
4,385	m	4,374	M		
4,280	m			4,276	m
4,071	M	4,061	F		
3,793	f			3,791	m
3,692	F			3,690	F
3,377	F	3,378	M	3,376	m
3,047	M	3,060	M	3,030	M
2,914	m	2,901	M	2,924	f
2,788	f	2,752	f	2,795	M
2,601	m	2,598	f	2,602	m
2,444	m			2,445	m
2,237	f			2,265	ff
2,218	m	2,215	m	2,217	m
2,088	m	1,993	f	2,045	f
1,693	f			1,689	f
1,570	f			1,570	f

TABLEAU N° 86 : Comparaison du diagramme de poudre de la substance obtenue par action de CH_3CN en excès sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ à ceux de $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ et du composé obtenu dans la réaction de CH_3CN sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

— d_{hkl} correspondant à $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$

----- d_{hkl} correspondant au produit de la réaction de CH_3CN sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

L'étude du tableau 86 permet de caractériser un mélange du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ et du solide précédemment obtenu au cours de l'action de CH_3CN sur le dichlorure diacétate de titane. Une séparation de ces substances a été réalisée par lavage à l'acétonitrile. Le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ étant très soluble dans l'acétonitrile :

Etude du résidu solide.

L'analyse chimique correspond aux résultats enregistrés pour le solide obtenu par action de l'acétonitrile sur le dichlorure diacétate de titane.

% trouvés		% trouvés pour le produit de la réaction de CH_3CN sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Ti	19,90	20,95
Cl	31,51	31,22
N	6,86	6,73

L'étude spectrale infrarouge ainsi que le diagramme de poudre confirment ces résultats.

Solution de $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ dans CH_3CN :

L'évaporation de cette solution permet de recueillir le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sous forme solide.

Analyse chimique pour $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$

% trouvés		% calculés	
Ti	Cl	Ti	Cl
17,40	50,25	17,60	52,1

L'étude spectrale infrarouge ainsi que le diagramme de poudre sont caractéristiques du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$.

II.- Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$

Comme dans le cas de l'acétonitrile, la dissolution du trichlorure monoacétate de titane dans le propionitrile est rapide et totale. Par étude spectrale infrarouge, on peut caractériser la formation d'acide acétique (absorption à 1750 et 1715 cm^{-1}). Un précipité apparaît rapidement dans la phase liquide. Nous l'étudions après l'avoir filtré et lavé au tétrachlorure de carbone.

Analyse chimique :

Elle correspond à celle réalisée sur le solide formé par action du propionitrile sur le dichlorure diacétate de titane.

	% trouvés	% trouvés pour le produit de la réaction de C_2H_5CN sur $TiCl_2(CH_3COO)_2$
Ti	19,33	20,09
Cl	31,81	29,67
N	6,74	5,94

L'étude spectrale infrarouge ainsi que le diagramme de poudre confirment ces résultats.

L'évaporation de la phase liquide permet d'obtenir un solide jaune. Son analyse, son étude infrarouge et son diagramme de poudre nous conduisent au composé $TiCl_4, 2 C_2H_5CN$ mais de qualité très médiocre.

III.- Action de CH_3CN sur les trichlorures monoalcanoates de titane :

La dissolution de ces trichlorures monoalcanoates dans l'acétonitrile est rapide et totale et il ne se forme pas de précipité comme précédemment dans le cas du trichlorure monoacétate de titane.

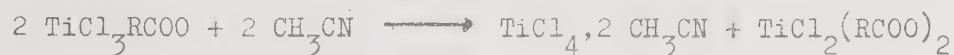
L'étude infrarouge des mélanges réactionnels obtenus met en évidence la formation d'acide organique $RCOOH$ (les fréquences ν_{CO} pointées à 1750 et 1715 cm^{-1} correspondent aux deux formes monomère et dimère présentes dans le milieu).

L'évaporation sous vide de l'excès de nitrile provoque la formation de solides jaunes souvent mal cristallisés. Cette opération est poursuivie jusqu'à élimination complète de la phase liquide. Les substances ainsi obtenues sont analysées. On réalise leur étude spectrale infrarouge ainsi que leur diagramme de poudre. Pour chaque cas envisagé, on peut mettre en évidence le composé $TiCl_4, 2 CH_3CN$ ainsi qu'une autre substance non identifiée. Les diagrammes de poudre révèlent que cette substance ne correspond pas au dichlorure dipropionate et au dichlorure dipivalate de titane lors de l'étude des composés $TiCl_3C_2H_5COO$ et $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$.

Le composé $TiCl_4, 2 CH_3CN$ peut être obtenu par lavage au tétrachlorure de carbone des mélanges obtenus dans les quatre cas envisagés.

CONCLUSION

L'action des nitriles en excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane nous a permis d'isoler comme produit de la réaction le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Le premier stade de la réaction obéit donc bien au schéma :



Ce résultat concorde avec ce qui a été dit précédemment en A.

Les nitriles en excès réagissent ensuite sur les dichlorures dialcanoates avec apparition d'acide dans le milieu réactionnel.

Dans le cas du trichlorure monoacétate de titane, il a été possible d'isoler dans l'action de CH_3CN et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ les mêmes substances solides que dans l'action de ces nitriles sur le dichlorure diacétate de titane.

Ces deux faits sont conformes aux conclusions données en B .

CHAPITRE III - ACTION DE L'OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES CHLORURES ALCANOATES DE TITANE.(IV)

Nous avons étudié l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les chlorures alcanoates de titane en utilisant POCl_3 comme milieu réactionnel. Dans ces conditions, le schéma de la réaction globale est simple. Par ailleurs, les résultats obtenus en milieu dilué par du dichlorométhane avec des proportions d'une ou deux moles d'oxytrichlorure de phosphore pour une mole de trichlorure monoalcanoate de titane laisse entrevoir une suite de processus élémentaires plus complexes. A température ordinaire, l'oxytrichlorure de phosphore ne réagit pas sur les dichlorures dialcanoates d'étain. Il faut chauffer aux voisinages de 80°C pour obtenir un début de réaction. Les produits formés restent visqueux et goudronneux et aucun solide n'a pu, de ce fait, être isolé.

A/ Action de l'oxytrichlorure de phosphore en excès : POCl_3
constitue le milieu réactionnel.

I.- Mode opératoire :

Le mode opératoire retenu est le même pour les trichlorures monoalcanoates et pour les dichlorures dialcanoates de titane. Les expériences ont porté sur les composés indiqués dans le tableau 87.

Les chlorures alcanoates de titane se dissolvent tous dans l'oxytrichlorure de phosphore à température ordinaire, assez lentement toutefois en ce qui concerne les dérivés de l'acide acétique. Nous utilisons des proportions d'environ un gramme de produit pour 10 cm^3 de POCl_3 . Les solutions obtenues sont colorées en jaune. Il est possible d'extraire de chaque milieu réactionnel le chlorure d'acide correspondant au groupement alcanoate du produit de départ par distillation sous pression réduite.

Chaque chlorure d'acide est identifié grâce à son spectre d'absorption infrarouge.

<u>Trichlorures monoalcanoates</u> <u>de titane</u>	<u>Dichlorures dialcanoates</u> <u>de titane</u>	<u>Chlorure d'acide</u> <u>condensé</u>
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A ou forme B	$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3COCl
$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$
$\text{TiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{C COCl}$
	$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	CH_2ClCOCl
	$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$	CHCl_2COCl

TABLEAU N° 87

L'élimination des chlorures d'acide des milieux réactionnels facilite la formation de précipités jaunes. Dans le cas des dichlorures dialcanoates de titane, la réaction est plus rapide lorsque l'on élève la température. Pour ces composés, nous avons opéré à des températures de l'ordre de 55°C.

Les composés solides formés sont filtrés, lavés au tétrachlorure de carbone avant d'être séchés sous pression réduite pendant quelques heures.

II.- Identification des produits obtenus à partir des trichlorures monoalcanoates de titane.

Analyse chimique :

a/ Les résultats des analyses chimiques réalisées sur les produits recueillis précédemment ont été groupés dans le tableau 88. Les pourcentages obtenus pour les éléments chlore, titane et phosphore comparés à ceux calculés pour ces mêmes éléments dans la substance $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ permettent de conclure à la formation de ce composé par action d'un grand excès de POCl_3 sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

Réaction	Ti %	Cl %	P %
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A + POCl_3	10,90	62,20	13,20
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme B + POCl_3	10,50	62,70	13,30
$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ + POCl_3	10,88	63,30	13,75
$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ + POCl_3	10,65	64,00	13,47
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ + POCl_3	10,55	62,00	14,38
$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ + POCl_3	10,65	62,20	13,64
Calculé pour $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$	10,85	64,30	14,03

TABLEAU N° 88 : Analyse chimique des composés solides obtenus par action de POCl_3 sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

La substance $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ a été préparée par DEHNICKE (114) et B. VIARD(115) par action directe de l'oxytrichlorure de phosphore sur TiOCl_2 dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées avec les trichlorures monoalcanoates de titane.

$\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ est un solide jaune très hygroscopique partiellement soluble dans POCl_3 mais insoluble dans les solvants usuels comme le tétrachlorure de carbone, le benzène ou l'éther de pétrole

b/ Diagrammes de poudre.

Le tableau 89 regroupe les diagrammes de poudre des substances solides obtenues précédemment Il y a une bonne concordance des résultats.

Réaction de l'oxytrichlorure de phosphore sur :

$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ (forme A)		$\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ (forme B)		$\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$		$\text{TiCl}_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$		$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$		$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$	
d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
7,59	F	7,59	F	9,81	m	9,70	f	7,57	F	9,78	f
6,78	F	6,78	F	7,61	F	7,58	F	6,77	F	7,60	F
5,96	m	6,00	f	6,79	F	6,76	F	5,91	m	6,76	F
5,50	m	5,53	m	5,98	f	5,98	m	5,51	m	5,98	m
4,51	FF	4,53	FF	5,54	M	5,52	m	4,52	F	5,52	m
4,24	f	4,26	f	4,53	FF	4,52	F	4,24	f	4,52	F
4,075	m	4,082	m	4,25	f	4,24	f	4,086	f	4,25	f
3,910	m	3,917	m	4,083	f	4,077	f	3,913	m	3,917	m
3,775	FF	3,781	FF	3,913	m	3,912	m	3,776	FF	3,774	FF
3,499	M	3,500	m	3,774	FF	3,777	F	3,496	M	3,503	M
3,214	F	3,220	M	3,498	M	3,500	m	3,217	FF	3,215	F
3,063	F	3,072	m	3,213	F	3,220	F	3,072	M	3,070	M
2,957	f	2,958	f	3,070	M	3,069	m	2,959	f	2,959	f
2,663	f			2,959	f	2,667	f	2,675	f	2,675	f
2,225	f	2,229	f	2,230	f	2,224	f	2,256	f	2,232	f
2,123	f	2,123	f			2,125	f	2,124	f	2,126	f
1,997	f	1,997	f	1,997	f	1,998	f	1,997	f	1,998	f

TABLEAU N° 89 : Diagramme de poudre des substances obtenues par action de POCl_3 en excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane.

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus dans notre laboratoire pour le composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ mais diffèrent assez notablement de ceux indiqués par DEHNICKE (114) (fiche ASTM 14536). Nous expliquons difficilement cette divergence.

$\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ obtenu à partir de TiCl_3RCOO (moyenne des mesures)		$\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ obtenu par B.VIARD (115) (moyenne des mesures)		$\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ obtenu par DEHNICKE (114) (fiche AST.M 14536)	
$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
9,76	f	9,79	m		
8,45	f	8,46	f		
7,59	F	7,60	F		
6,77	F	6,78	F	6,70	50
5,97	m	5,95	f	5,90	50
5,52	m	5,52	m	5,40	50
4,52	FF	4,52	FF	5,09	50
4,25	f	4,25	f	4,19	100
4,081	m	4,08	m		
3,914	m	3,914	m	3,80	25
3,776	FF	3,776	FF		
3,499	M	3,500	m	3,53	100
3,216	F	3,217	F	3,30	50
3,069	M	3,070	M	3,04	75
2,958	f	2,958	f	2,90	50
2,668	f	2,668	f	2,680	50
2,228	f	2,124	f	2,520	50
2,124	f	1,997	f		
1,997	f				

TABLEAU N° 90 : Comparaison des diagrammes de poudre du composé
 $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$

c/ Etude spectrale infrarouge.

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour le composé $\text{TiOCl}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$ sont identiques (figure 43) quel que soit son mode d'obtention à partir des trichlorures monoalcanoates de titane ou de l'oxydichlorure de titane.

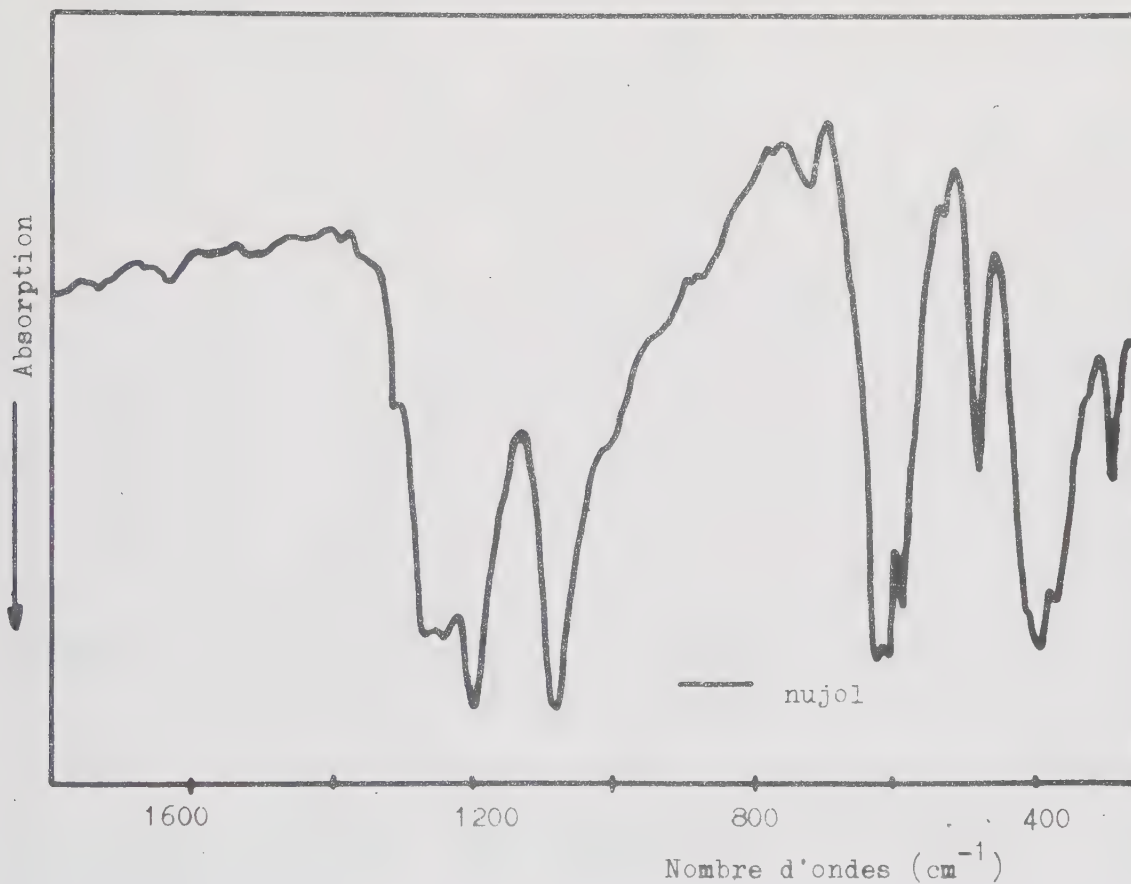


Figure N°43 : Etude spectrale infrarouge du composé $\text{TiOCl}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux signalés par WEIDLEIN et DEHNICKE (116) - Tableau 91.

TiOCl ₂ , 2 POCl ₃ obtenu à partir de TiCl ₃ RCOO.		TiOCl ₂ , 2 POCl ₃ obtenu par WEIDLEIN et DEHNICKE (116)		
Nombre d'ondes(cm ⁻¹)	Intensité	Nombre d'ondes(cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
1250	F	1243	F	✓ P = 0
1195	FF	1200	FF	✓ _{as} PO ₂
1078	F	1089	FF	✓ _s PO ₂
619	FF	629	FF	} ✓ _{as} PCl
605	FF	613	FF	
585	m	589	m	} ✓ _s PCl
		580	m	
520	ff	529	f	} ∫ PO ₂
475	m	483	m	
415 à } 390 }	FF	408 } 395 }	FF	} ✓ _{as} TiCl + ∫ POCl
370	F	379	F	
				✓ _s TiCl

TABLEAU N° 91 : Comparaison des études spectrales infrarouges du composé TiOCl₂, 2 POCl₃.

En conclusion, l'action de l'oxytrichlorure de phosphore en grand excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane peut être schématisée par l'équation globale :



III.- Analyse et étude des produits obtenus avec les dichlorures dialcanoates de titane.

a/ Analyses chimiques :

Les résultats des dosages des éléments chlore titane et phosphore sont groupés dans le tableau 92. Ils semblent indiquer que la substance solide isolée est la même dans les cinq réactions.

Réactions	Ti %	Cl %	P %
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{POCl}_3$	11,47	55,50	15,87
$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{POCl}_3$	11,13	55,12	16,50
$\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2 + \text{POCl}_3$	11,27	50,30	15,66
$\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 + \text{POCl}_3$	10,81	53,00	16,50
$\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2 + \text{POCl}_3$	11,17	48,06	15,23

TABLEAU N° 92 : Analyse chimique des composés obtenus par action de POCl_3 sur les dichlorures dialcanoates de titane

Par analogie avec les résultats observés précédemment dans le cas des trichlorures monoalcanoates de titane, nous avons été amené à envisager la formation du composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$.

L'identification du chlorure d'acide est d'autre part un argument en faveur de la formation de ce composé. Le schéma réactionnel serait donc :



Le composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ a été obtenu dans notre laboratoire par B.VIARD (117) au cours de la décomposition thermique à 110°C du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$.

On obtient un produit qui se sublime :

$\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et un résidu dont l'analyse chimique correspond au composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$.

Analyse chimique du composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$

trouvés			calculés		
Ti %	Cl %	P %	Ti %	Cl %	P %
12,22	55,26	15,42	12,39	55,01	16,02

La décomposition thermique du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ peut être schématisée par l'équation :



$\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ est un solide jaune hygroscopique, insoluble dans POCl_3 et les solvants usuels comme le tétrachlorure de carbone, le benzène ou l'éther de pétrole.

b/ Diagramme de poudre :

Les composés obtenus, soit à partir des dichlorures dialcanoates de titane, soit par décomposition thermique de $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ sont des solides amorphes aux rayons X.

c/ Etude spectrale infrarouge :

Les spectres d'absorption infrarouge des divers produits obtenus à partir des dichlorures dialcanoates de titane ou par décomposition thermique du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ sont identiques (figure N°44).

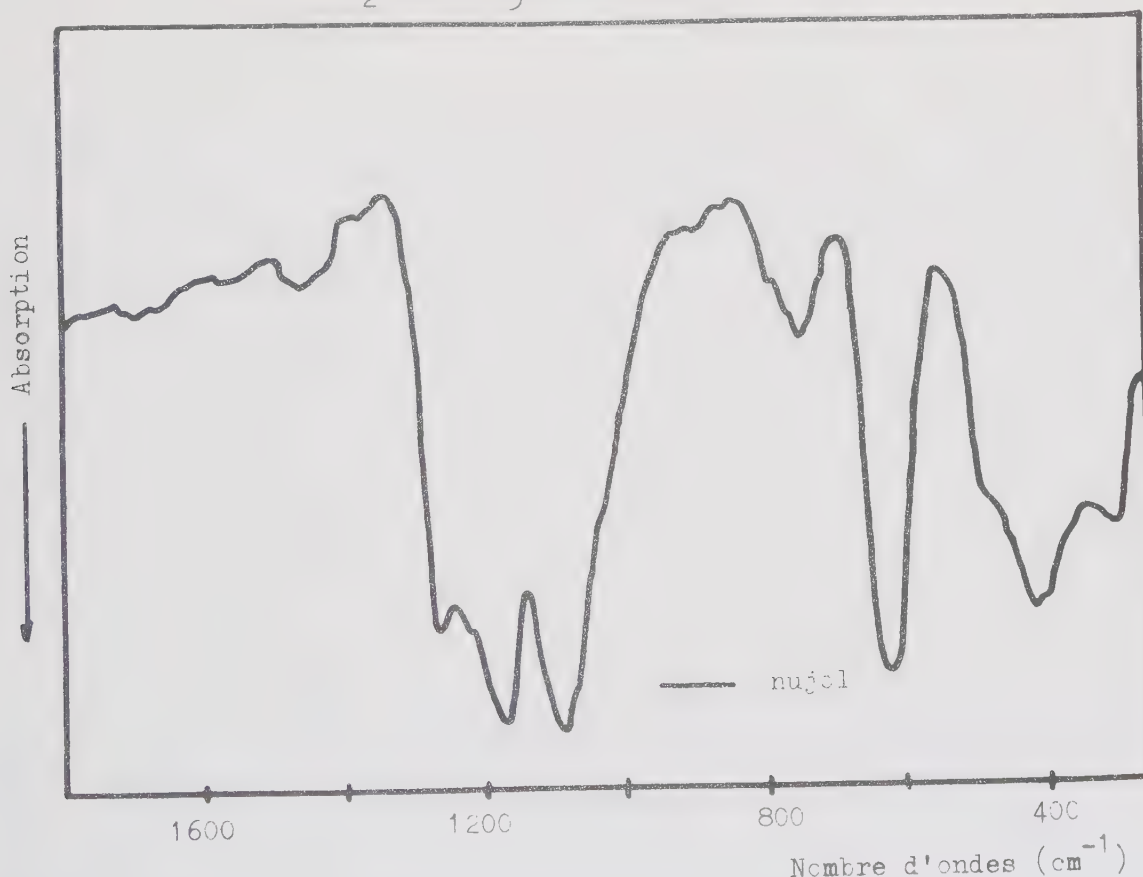


Figure N°44 : Etude spectrale infrarouge du composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$.

CONCLUSION :

La réaction de l'oxytrichlorure de phosphore en excès sur les dichlorures dialcanoates de titane peut être schématisée par l'équation globale :



Les résultats de l'analyse chimique indiquent que la qualité des produits obtenus à partir de $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$ et de $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$ reste médiocre. Dans ce cas, l'élimination du chlorure d'acide des milieux réactionnels

ne se fait pas de façon préférentielle à celle de l'oxytrichlorure de phosphore. $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCl}$ (Eb. $106-8^\circ\text{C}$) et CHCl_2COCl (Eb. $107-8^\circ\text{C}$) ont des températures d'ébullition du même ordre de grandeur que celle de POCl_3 (Eb. 107°C). La formation de $\text{TiO}_2,2 \text{POCl}_3$ n'est donc pas facilitée.

B/ Action d'une ou de deux moles d'oxytrichlorure de phosphore sur une mole de trichlorure alcanolate de titane.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'action du chlorure de nitrosyle et des nitriles sur les trichlorures monoalcanolates de titane se traduit par l'équation :



où L = NOCl ou R'CN

L'oxytrichlorure de phosphore réagit sur ces mêmes composés suivant le schéma :



Ces résultats sont à première vue contradictoires et ne semblent pas obéir au même mécanisme réactionnel (POCl_3 étant considéré comme un coordonné L). Nous avons réalisé des expériences avec des proportions d'oxytrichlorure de phosphore de une ou de deux moles pour une mole de TiCl_3RCOO afin de mettre en évidence éventuellement une étape intermédiaire dans la réaction globale indiquée ci-dessus. L'étude a été possible en milieu homogène liquide en utilisant du dichlorométhane comme solvant.

I.- Proportions de deux moles de POCl_3 par mole de TiCl_3RCOO .

Le mole opératoire est le même quelle que soit la substance de départ.

Nous avons étudié :

- 1/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ forme A
- 2/ $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
- 3/ $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$
- 4/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$
- 5/ $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$

Les trichlorures monoalcanolates de titane se dissolvent rapidement et en quantité importante dans CH_2Cl_2 . La solubilité du trichlorure monoacétate de titane est toutefois plus limitée. Les solutions obtenues sont colorées en jaune. Le milieu réactionnel est agité au moment de l'addition de l'oxytrichlorure de phosphore. Après quelques instants, nous réalisons l'étude infrarouge de la phase liquide obtenue.

Le tableau 93 indique les principales bandes d'absorption.

Mélange $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} + 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} + 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} + 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO} + 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO} + 2 \text{POCl}_3$	
Nbre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Nbre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Nbre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Nbre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Nbre d'ondes cm^{-1}	Intensité
1655 -.-.-.-.	FF	1645 -.-.-.-.	FF	1645 -.-.-.-.	FF	1645 -.-.-.-.	FF	1650 -.-.-.-.	FF
1550 -.-.-.-.	F	1540 -.-.-.-.	F	1540 -.-.-.-.	F	1525 -.-.-.-.	F	1530 -.-.-.-.	M
		1492	m	1490	f	1475	m	1485	M
		1465	m	1455	f			1460	f
		1380	ff			1375	f	1370	m
1295 -.-.-.-.	F	1292 -.-.-.-.	F	1290 -.-.-.-.	F	1292 -.-.-.-.	F	1292 -.-.-.-.	F
1212 -.-.-.-.	F	1212 -.-.-.-.	F	1212 -.-.-.-.	F	1212 -.-.-.-.	F	1215 -.-.-.-.	F
615 -.-.-.-.	F	615 -.-.-.-.	F	615 -.-.-.-.	F	615 -.-.-.-.	F	615 -.-.-.-.	F
590 -.-.-.-.	F	590 -.-.-.-.	F	590 -.-.-.-.	F	590 -.-.-.-.	F	590 -.-.-.-.	F
480 -.-.-.-.	f	480 -.-.-.-.	f	480 -.-.-.-.	f	480 -.-.-.-.	f	480 -.-.-.-.	f
380 -.-.-.-.	F large	380 -.-.-.-.	F large	380 -.-.-.-.	F large	380 -.-.-.-.	F large	380 -.-.-.-.	F large

TABIEAU N° 93 : Etude spectrale infrarouge des mélanges de deux moles de POCl_3 pour une mole de TiCl_3RCOO dans le dichlorométhane.

- Bandes dues à $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$
- Bandes dues à POCl_3 libre
- .-.-.-. Bandes dues à $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2 (\text{V}(\text{COO}))$

Les spectres d'absorption infrarouge notés dans le tableau 93 sont comparables. Nous en donnons l'interprétation suivante :

1°/ Bandes à 1295, 590 et 480 cm^{-1} .

Leur attribution en est due à la présence de POCl_3 libre dans le milieu réactionnel. Dans le dichlorométhane, on trouve pour l'oxytrichlorure de phosphore (118) :

ν_{PO} à 1295 cm^{-1}

ν_{PCl} à 590 cm^{-1}

ν_{PCl} à 480 cm^{-1}

2°/ Bandes attribuées à la présence de $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$:

Nous indiquons dans le tableau les bandes d'absorption infrarouge de ce composé sous forme solide et en solution dans CH_2Cl_2 .

Solide		En solution dans CH_2Cl_2		Attribution	Références
Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité		
1250	F			ν_{PO}	} (119) (120)
1200	F	1210	F	ν_{PO}	
615	F	615	F	ν_{PCl}	
525	f			ν_{PCl}	
480	m	450	M		
380	F	380	F	$\nu_{\text{Ti Cl}}$	

TABLEAU N° 94 : Etude spectrale infrarouge du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$

Les bandes à 615 et 525 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations ν_{PCl} en nous référant aux travaux de KINELL et Coll.(121) comportant l'étude de divers composés d'addition renfermant de l'oxytrichlorure de phosphore et à ceux de SMITSKAMP et Coll.(122) se rapportant à l'interprétation du spectre Raman du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$.

Il en résulte que les bandes absorption notées à 1215, 615 et 380 cm^{-1} dans le tableau 94 sont dues à la présence de $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$.

a/ La présence d'une bande d'absorption très intense à 1260 cm^{-1} due au dichlorométhane ne permet pas de mettre en évidence pour TiCl_4 , 2 POCl_3 la fréquence ν_{PO} aux environs de 1250 cm^{-1} .

b/ La mise en solution dans CH_2Cl_2 provoque une augmentation de 10 cm^{-1} de la fréquence ν_{PO} pointée à 1200 cm^{-1} dans le spectre du solide.

3°/ Bandes d'absorption à 1650 et 1540 cm^{-1} .

Nous attribuons ces bandes d'absorption à la présence des composés $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

Les fréquences $\nu_{(\text{COO})}$ dans les spectres d'absorption infrarouge de ces substances sous forme solide ont été obtenues à 1650 , 1540 et 1400 cm^{-1} pour $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ et $\text{TiCl}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_2$ (chapitre VII, I^o partie). Nous ne pouvons observer la bande $\nu_{(\text{COO})}$ aux environs de 1400 cm^{-1} car le solvant (CH_2Cl_2) présente une absorption intense dans cette région (1420 cm^{-1}).

Ces résultats laissent supposer que la phase initiale de la réaction de l'oxytrichlorure de phosphore sur les trichlorures monoalcanoates de titane est la formation des composés TiCl_4 , 2 POCl_3 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ suivant le schéma :



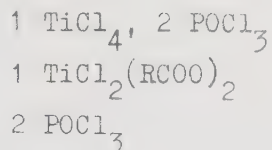
Par étude infrarouge, nous avons pu suivre l'évolution des milieux réactionnels au cours du temps et, après quelques jours, caractériser la formation de chlorure d'acide aux dépens des groupements RCOO . On observe en effet dans les spectres, l'apparition de la bande caractéristique ν_{CO} des chlorures d'acide aux environs de 1800 cm^{-1} en même temps qu'une diminution d'intensité des absorptions à 1650 et 1540 cm^{-1} . En laissant la réaction évoluer encore pendant plusieurs jours, il se forme dans la phase liquide un solide jaune que l'on isole par filtration, purifie par lavage au tétrachlorure de carbone et identifie comme étant le composé TiOCl_2 , 2 POCl_3 (étude spectrale infrarouge et diagramme de poudre).

En conclusion, l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les trichlorures monoalcanoates de titane en milieu dilué par CH_2Cl_2 et dans des proportions de 2 POCl_3 pour $1\text{ TiCl}_3\text{RCOO}$ conduit au même résultat final que lorsque POCl_3 est en grand excès. Le schéma global :



est conservé mais il est possible de mettre en évidence transitoirement la

formation des composés TiCl_4 , 2POCl_3 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$. Après cette première étape, le milieu réactionnel est constitué de :



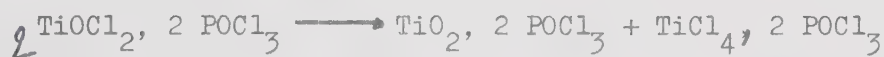
Il y aurait alors réaction de POCl_3 libre sur $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ selon le schéma déjà cité.



Le composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ pourrait donc être considéré comme une association moléculaire de $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et de $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ ($\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ étant déjà présent dans le milieu).

Cette hypothèse est en accord avec :

I°/ La préparation possible du composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ par décomposition à relativement basse température (110°C) du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ selon le schéma :



2°/ La formation du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ par refroidissement brutal d'un mélange des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ préalablement porté à 160°C (117)

II.- Proportions d'une mole d'oxytrichlorure de phosphore par mole de trichlorure monoalcanoate de titane.

Le mode opératoire est identique à celui décrit en I. Notre travail a porté sur les mêmes trichlorures monoalcanoates de titane. Le solvant utilisé est le dichlorométhane. On réalise une étude infrarouge des solutions contenant des quantités équimoléculaires de POCl_3 et de TiCl_3RCOO quelques instants après leur mise en réaction, puis après quelques jours. Les résultats sont constants d'un composé à l'autre.

- Après quelques instants. Les spectres d'absorption infrarouge sont identiques à ceux obtenus en I et décrits dans le tableau 93. . On n'observe toutefois pas d'absorption à 1292 cm^{-1} (ν PO dans POCl_3 libre).

Nous pouvons conclure comme précédemment qu'il y a eu réaction selon le schéma :



- Après quelques jours. L'étude spectrale infrarouge indique la présence de chlorure d'acide (absorption aux environs de 1800 cm^{-1}). Le milieu réactionnel étant constitué d'une mole de $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ pour une mole de $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$, nous devons admettre que la formation de RCOCl provient de la réaction entre ces deux composés. L'expérience a été prolongée afin de voir si cette réaction était totale. Une évaporation sous vide conduit alors à une masse visqueuse qui cristallise difficilement au contact de tétrachlorure de carbone. Néanmoins il a été possible dans les cinq cas d'isoler des solides qui présentent des spectres d'absorption infrarouge ainsi que des diagrammes de poudre identiques. Nous concluons à la présence d'un même composé.

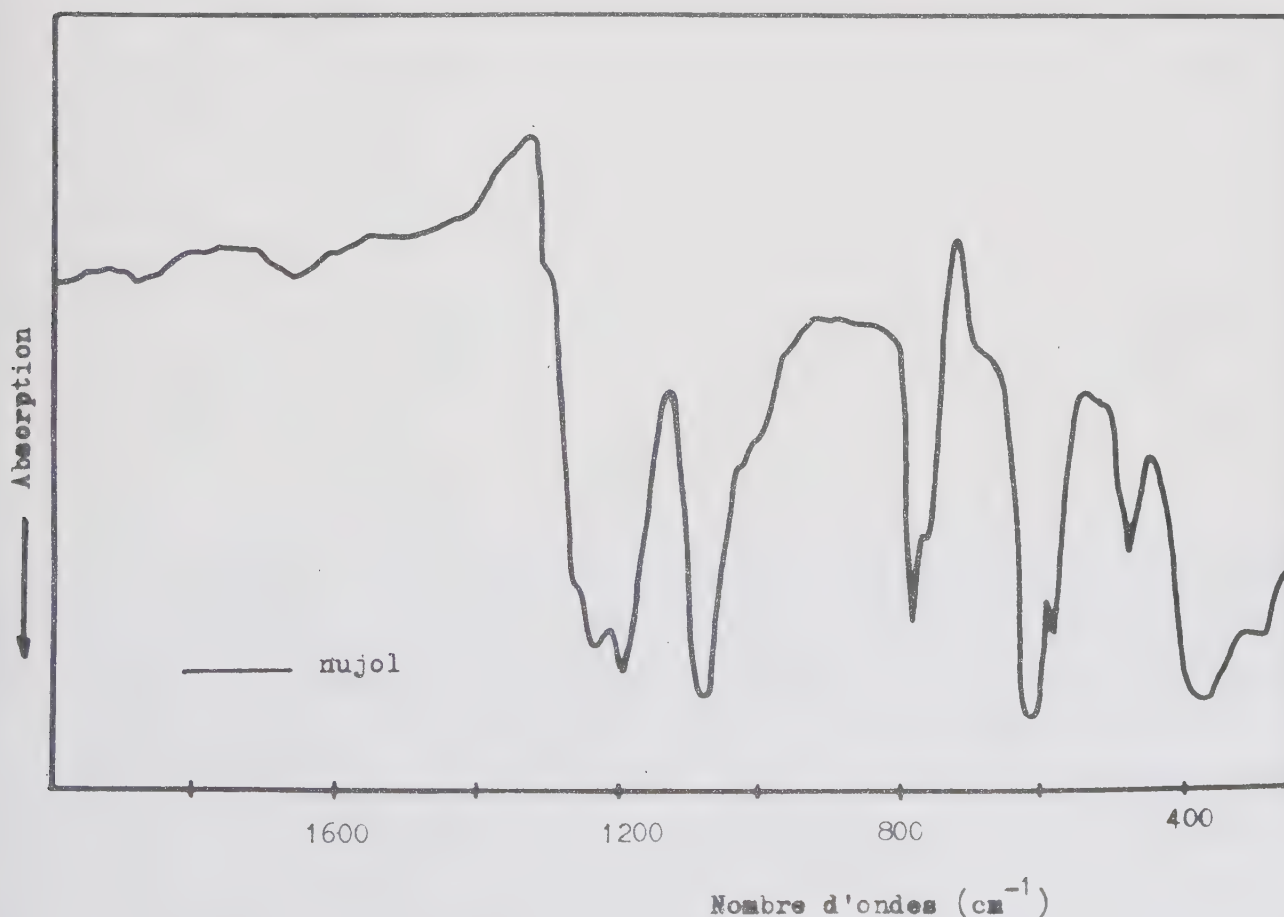


Figure N°45: Etude spectrale infrarouge du composé solide isolé par action d'une mole de POCl_3 sur une mole de TiCl_3RCOO .

$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Intensité
8,175	F	4,086	f	2,746	m
8,154	M	3,949	f	2,652	m
6,997	m	3,862	f	2,558	f
6,682	f	3,640	F	2,303	f
5,965	m	3,520	m	2,134	f
4,840	m	3,398	M	1,993	f
4,658	F	3,266	m	1,890	f
4,310	M	2,973	M		

TABLEAU N° 95 : Diagramme de poudre du composé solide obtenu par action d'une mole de POCl_3 sur une mole de TiCl_3RCOO

L'analyse chimique permet de caractériser l'absence de groupement RCOO . En ce qui concerne les dosages des éléments Ti, Cl et P, les résultats sont les suivants :

% Ti	% Cl	% P
10	53,5	11,5

Ils restent constants quel que soit le trichlorure monoalcanoate de départ, mais ne correspondent pas au composé TiOCl_2 , 1 POCl_3 espéré. Pour ce composé :

% Ti	% Cl	% P
16,62	61,50	10,75

L'action d'une mole d'oxytrichlorure de phosphore sur une mole d'oxydichlorure de titane dans le dichlorométhane conduit à la formation du même composé que celui décrit ci-dessus et possédant les mêmes caractéristiques (Analyse chimique, étude spectrale infrarouge et diagramme de poudre).

De l'étude des produits isolés par action d'une mole de POCl_3 sur une mole de trichlorure monoalcanoate de titane, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas formation des composés TiOCl_2 , 2 POCl_3 ou TiO_2 , 2 POCl_3 . Nous obtenons des solides cristallisés, ce qui exclut la présence de TiO_2 , 2 POCl_3 et les diagrammes de poudre sont très différents de celui de TiOCl_2 , 2 POCl_3 .

Nous pensons que ce composé non identifié jusqu'à présent résulterait d'une combinaison entre deux des trois motifs TiOCl_2 , 2 POCl_3 - TiO_2 , 2 POCl_3 et $\text{TiO}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$. (Ce dernier composé est décrit dans la littérature (130)).

III.- Action des dichlorures dialcanoates de titane sur le composé TiCl_4 , 2POCl_3 en solution dans le dichlorométhane.

Cette expérience a pour but de vérifier que la formation des composés TiCl_4 , 2POCl_3 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ n'est qu'une étape transitoire dans la réaction de l'oxytrichlorure de phosphore sur les trichlorures monoalcanoates de titane. Notre étude n'a porté sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$.

1°/ $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ - mélange des formes α et β .

La dissolution d'environ 1 g. de dichlorure dipropionate de titane dans 15 cm³ de dichlorométhane est rapide. Sur le spectre d'absorption infrarouge du liquide obtenu, on note la présence de bandes d'absorption à 1660 et 1520 cm⁻¹ correspondant aux vibrations $\nu(\text{COO})$. Il n'est pas possible de se prononcer dans la région 1440 - 1400 cm⁻¹ du fait d'une bande d'absorption due au solvant CH_2Cl_2 . Ces résultats concordent avec ceux observés dans l'étude infrarouge de $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ sous forme solide (chapitre I - 1° partie). Il n'y a donc pas de modification de la structure des motifs $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ lors du passage en solution dans le dichlorométhane. Le composé TiCl_4 , 2POCl_3 est ajouté au milieu réactionnel à raison d'une mole par mole de dichlorure dipropionate de titane.

2°/ $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Ce composé est insoluble dans le dichlorométhane mais l'addition de TiCl_4 , 2POCl_3 dans les proportions d'une mole par mole de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ produit une dissolution partielle de ce dernier composé. Le milieu réactionnel devient homogène liquide après un chauffage à 38°C pendant quelques minutes.

Nous réalisons une étude infrarouge des solutions obtenues en 1°/ et 2°/ en fonction du temps.

Après quelques instants, les spectres d'absorption infrarouge obtenus sont comparés à ceux enregistrés pour des mélanges équimoléculaires d'oxytrichlorure de phosphore et de trichlorure monoalcanoate de titane (Tableau 96).

Mélange $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 +$ $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 +$ $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$		Mélange $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO} +$ POCl_3		Mélange $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} +$ POCl_3	
Nbre d'ondes cm^{-1}	Int.	Nbre d'ondes cm^{-1}	Int.	Nbre d'ondes cm^{-1}	Int.	Nbre d'ondes cm^{-1}	Int.
1655	F	1650	F	1655	F	1650	F
1545	F	1540	m	1545	m	1540	F
		1500	M			1495	m
		1462	m			1462	m
		1380	f			1380	f
1210	F	1215	m	1215	F	1210	M
615	F	617	F	615	F	615	F
590	F	590	F	590	F	590	F
480	f	480	f	480	f	480	f
a				b			

TABLEAU N° 96 : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge des mélanges :



) dans CH_2Cl_2 immédiatement
après mise en solution.

La bonne correspondance entre a et b nous confirme la formation des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ au cours du premier temps de la réaction de POCl_3 sur les trichlorures monoalcanoates de titane, ce qui avait déjà été indiqué précédemment.

Après quelques jours. Par étude infrarouge, il est aisé de mettre en évidence la présence de chlorure d'acide dans les milieux réactionnels (absorption au voisinage de 1800 cm^{-1}).

L'évolution est alors comparable à ce qui a été indiqué précédemment pour l'étude de l'action d'une mole d'oxytrichlorure de phosphore sur une mole de trichlorure monoalcanoate de titane en milieu dilué par du dichlorométhane.

CONCLUSION :

L'action de l'oxytrichlorure de phosphore en excès sur les trichlorures monoalcanoates de titane conduit à la formation du composé TiOCl_2 , 2POCl_3 et du chlorure d'acide RCOCl .



L'oxytrichlorure de phosphore en excès réagit sur les dichlorures dialcanoates de titane pour former le composé TiO_2 , 2POCl_3 et le chlorure d'acide RCOCl



Au cours de l'étude des trichlorures monoalcanoates de titane, il a été possible, en opérant en milieu dilué par du dichlorométhane, de montrer que la première étape de la réaction se traduit par la formation des composés TiCl_4 , 2POCl_3 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

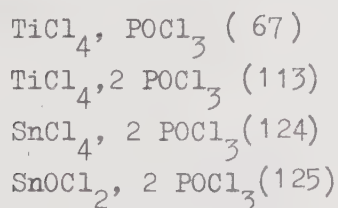
Avec des quantités d'oxytrichlorure de phosphore de deux moles par mole de trichlorure monoalcanoate de titane, nous avons isolé le composé TiOCl_2 , 2POCl_3 ainsi que les chlorures d'acides RCOCl .

Pour des quantités équimoléculaires de POCl_3 et de TiCl_3RCOO , nous avons mis en évidence la formation de chlorure d'acide dans les milieux réactionnels. L'évaporation du solvant (CH_2Cl_2) a permis d'obtenir un composé solide ne renfermant plus de groupements RCOO . La présence de faibles quantités de POCl_3 libre dues à la dissociation du composé TiCl_4 , 2POCl_3 dans CH_2Cl_2 permet d'avancer une interprétation possible de cette dernière réaction.

C/ Etude des composés $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$.

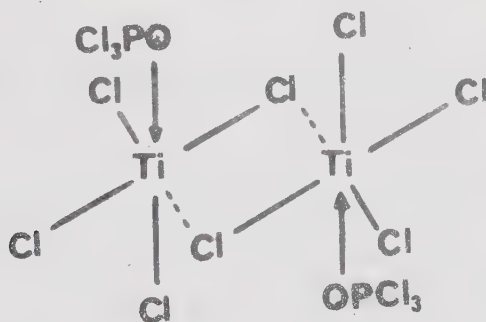
Une comparaison des propriétés de ces substances à celles de divers composés phosphorés du titane et de l'étain en particulier a été entreprise.

Dans la littérature, nous trouvons les déterminations de structure des composés du titane et de l'étain suivants :



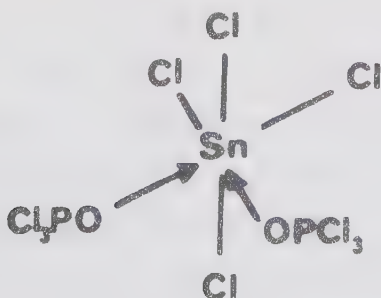
Dans les trois premiers composés, BRANDEN prouve l'existence de groupements POCl_3 liés aux atomes centraux de titane et d'étain par l'atome d'oxygène.

A l'état solide, le composé $\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3$ se trouve sous forme de dimères avec deux ponts chlore entre les 2 atomes de titane.



Configuration de la particule $(\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3)_2$

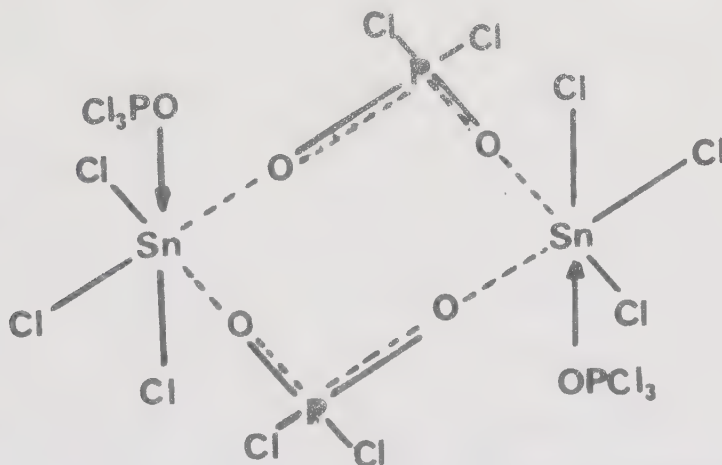
Le composé $\text{SnCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ se présente sous forme de monomère.



Configuration de la particule $\text{SnCl}_4, 2 \text{POCl}_3$

Le composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ est isostructural de $\text{SnCl}_4, 2 \text{POCl}_3$.
 BRANDEN en déduit que leurs structures sont semblables et que les groupements POCl_3 sont équivalents dans les deux substances.

Dans le composé $\text{SnOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$, MORAS & Coll.(125) mettent en évidence à la fois des groupements POCl_3 et PO_2Cl_2 . À l'état solide, cette substance est constituée de cristaux moléculaires ayant pour motifs les particules $[\text{SnCl}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2), \text{POCl}_3]_2$.



Configuration des particules $[\text{SnCl}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2), \text{POCl}_3]_2$

Les composés $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ présentent des spectres d'absorption infrarouge très voisins, ce qui nous a amené à faire un rapprochement entre ces deux substances.

Le tableau 97 donne les fréquences des vibrations des liaisons phosphore oxygène de divers composés renfermant soit des groupements POCl_3 , soit des groupements PO_2Cl_2 ou à la fois ces deux genres de groupements ainsi que les résultats observés pour $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$.

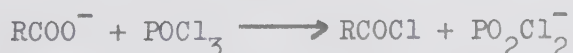
Les substances ne renfermant que des motifs POCl_3 possèdent deux bandes d'absorption correspondant à ν_{PO} vers 1250 et 1200 cm^{-1} . C'est le cas par exemple du composé $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$. Ceci est en accord avec les résultats des travaux de BRANDEN cités ci-dessus. Les composés ne renfermant que des motifs PO_2Cl_2 possèdent également deux bandes d'absorption correspondant à ν_{PO} mais situés vers 1190 et 1070 cm^{-1} . Enfin, pour les produits qui renferment à la fois les groupements POCl_3 et PO_2Cl_2 on observe trois bandes d'absorption ν_{PO} situées vers 1250, 1190 et 1070 cm^{-1} .

Composé	Etude spectrale infra- rouge - Nombre d'ondes cm ⁻¹			Références
TiCl ₄ , 2 POCl ₃	1250	1200	-	(119) (120)
MoO ₂ Cl ₂ , POCl ₃	1250	1209	-	(126)
Tl(PO ₂ Cl ₂) ₃	-	1185	1080	(127)
Fe(PO ₂ Cl ₂) ₃	-	1205	1082	(128)
[SbCl ₄ (PO ₂ Cl ₂)] ₂	-	1165	1058	(129)
TiO(PO ₂ Cl ₂) ₂	-	1200	1075	(130)
[SnCl ₃ (PO ₂ Cl ₂), POCl ₃] ₂	1233	1181	1065	(125) (131)
TiOCl ₂ , 2 POCl ₃	1245	1195	1080	(114) (115) (116)
[MoO ₂ (PO ₂ Cl ₂), POCl ₃] _n	1250	1155	1080	(126)
TiO ₂ , 2 POCl ₃	1250	1160	1080	Nos résultats

TABLEAU N° 97: Absorptions dues aux vibrations des liaisons phosphore-oxygène pour différents composés phosphorés.

Le spectre d'absorption infrarouge du composé TiOCl₂, 2 POCl₃ présente trois bandes à 1245, 1195 et 1080 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de la liaison phosphore oxygène. On peut donc en déduire la présence de groupements POCl₃ et PO₂Cl₂ et par analogie avec le composé [SnCl₃(POCl₂), POCl₃]₂ l'écriture du composé TiOCl₂, 2 POCl₃ doit être [TiCl₃(PO₂Cl₂), POCl₃]₂

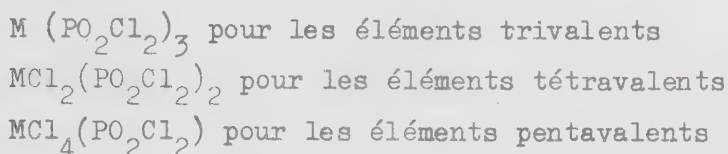
En ce qui concerne le composé TiO₂, 2 POCl₃, il est possible d'envisager son écriture sous la forme TiCl₂(PO₂Cl₂)₂. L'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les dichlorures dialcanoates de titane se traduirait par le remplacement des groupements RCOO par des groupements PO₂Cl₂ suivant le schéma :



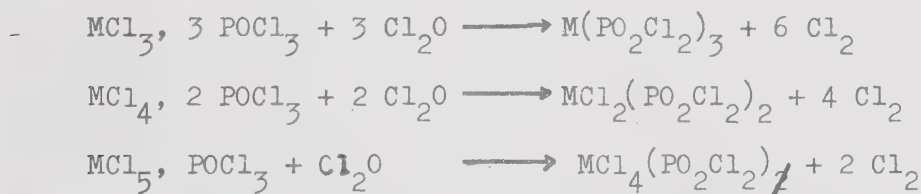
Une comparaison peut être faite entre les ions RCOO⁻ et PO₂Cl₂⁻ (groupements bidentés et porteurs d'une charge négative).

Toutefois, dans le spectre infrarouge du composé TiO₂, 2 POCl₃ la présence de trois bandes d'absorption à 1250, 1155 et 1080 cm⁻¹ nous amène à conclure la présence simultanée des groupements POCl₃ et PO₂Cl₂ (comme c'est le cas pour le composé TiOCl₂, 2 POCl₃).

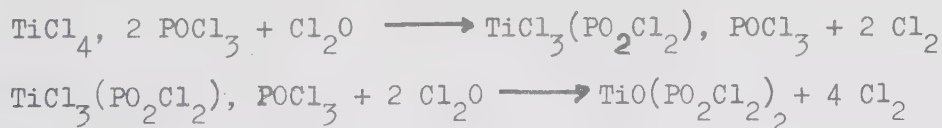
L'écriture $\text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$ doit donc être rejetée et nous proposons pour cette substance la formule $\text{TiOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2\text{POCl}_3$. Les travaux de WEIDLEIN (130) et DEHNICKE (127) (128) (129) apportent un argument en faveur des conclusions de l'étude infrarouge. L'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les chlorures des éléments tri, tétra et pentavalents conduit à la formation des composés hexacoordinés par fixation de trois, deux ou une molécule de POCl_3 . L'oxyde de chlore (I) réagit sur les solutions de ces complexes dans l'oxytrichlorure de phosphore pour donner le groupement PO_2Cl_2 . La réaction s'arrête d'elle même lorsqu'il n'y a plus d'oxytrichlorure de phosphore coordonné, Cl_2O étant sans action sur POCl_3 libre. Les auteurs préparent de cette manière les composés :



suivant les réactions :



Le mécanisme est vérifié pour de nombreux éléments, mais dans le cas du titane, les auteurs obtiennent successivement TiOCl_2 , 2 POCl_3 puis $\text{TiO}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$ (130) mais n'isolent jamais le composé $\text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$.

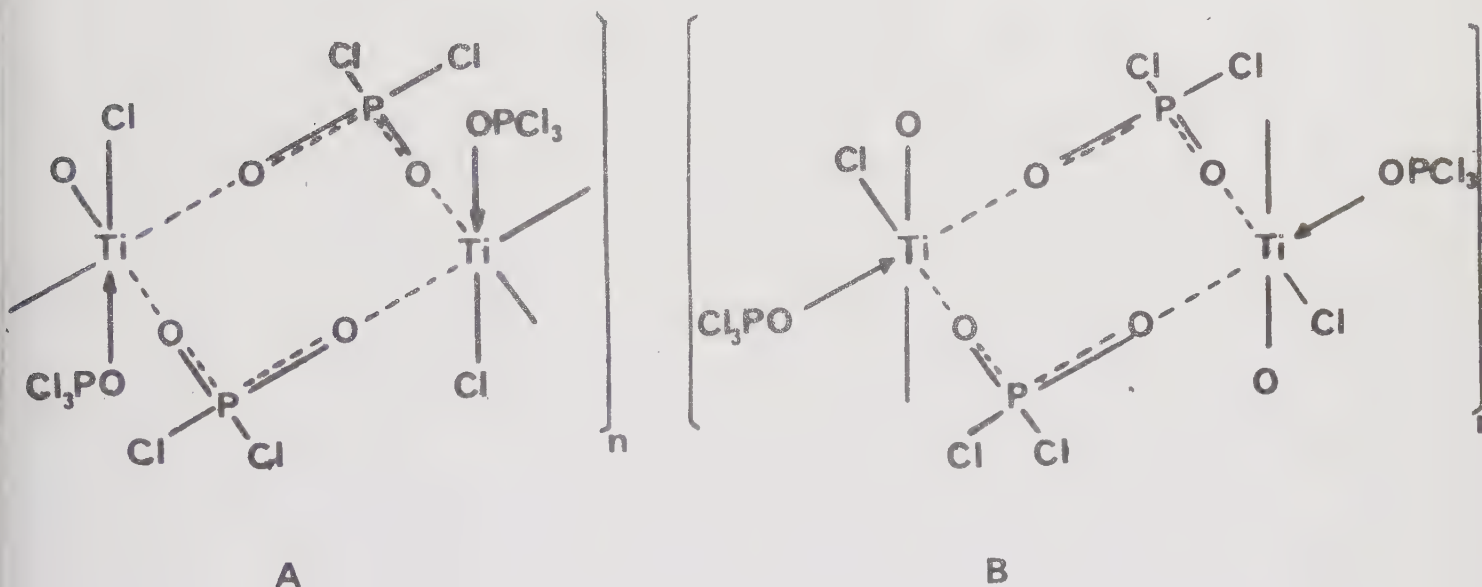


La réaction $\text{TiCl}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2), \text{ POCl}_3 + \text{ Cl}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2 + 2 \text{ Cl}_2$ n'a jamais pu être observée.

En ce qui concerne la bande d'absorption due aux vibrations de valence de la liaison titane - oxygène ν_{TiO} il est admis que pour une double liaison elle se situe vers 980 cm^{-1} (88) (voir chapitre VII, I^o partie). Dans le spectre d'absorption infrarouge du composé $\text{TiO}_2, 2 \text{ POCl}_3$ il n'y a pas de bande d'absorption dans cette région. Nous attribuons la forte bande d'absorption à 600 cm^{-1} aux vibrations des liaisons phosphore-chlore ainsi qu'à celles des liaisons titane-oxygène.

Dans ces conditions, les liaisons titane-oxygène seraient assez comparables à celles rencontrées dans les alcoolates de titanes où ν_{TiO} se situe aux environs de 600 cm^{-1} (Tableau 50).

En conclusion de cette étude infrarouge, nous sommes amené à écrire le composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$ sous la forme $\text{TiOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3$ et à proposer pour cette substance les configurations limites représentées ci-dessous :



Configurations possibles pour $\text{TiOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3$.

Dans la figure A, les ponts oxygène sont du type $\text{Ti} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{Ti}$ et du type $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ dans la figure B.

Il est possible d'envisager également des enchaînements plus complexes où interviennent à la fois les motifs A et B.

CONCLUSION :

1/ Composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$

L'étude spectrale infrarouge nous prouve la présence simultanée de groupements POCl_3 et PO_2Cl_2 et nous amène ainsi que CLARK (132) et WEIDLEIN (116) à écrire le composé sous la forme $\left[\text{TiCl}_3(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3 \right]_2$.

2/ Composé $\text{TiO}_2, 2 \text{POCl}_3$

L'étude spectrale infrarouge nous a permis de montrer que ce composé ne renferme pas uniquement des groupements PO_2Cl_2 mais aussi des groupements POCl_3 . L'écriture retenue sera donc $\text{TiOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3$.

Cette substance n'a jamais été décrite dans la littérature. Elle constitue un terme important dans la série des composés phosphorés du titane étudiés par WEIDLEIN et DEHNICKE.

C O N C L U S I O N

L'action des acides organiques aliphatiques sur les tétrachlorures de titane et d'étain peut conduire à la formation de divers composés suivant les proportions des réactifs et les conditions opératoires. Nous nous sommes plus particulièrement attaché à isoler les dérivés de substitution à l'état pur afin d'étudier leur réactivité. Ainsi nous avons pu préparer :

des trichlorures monoalcanoates de titane

- . $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$
- . $\text{TiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$
- . $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$
- . $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$
- . $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$

des dichlorures dialcanoates de titane

- . $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- . $\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ (forme α et forme β)
- . $\text{TiCl}_2\left[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}\right]_2$
- . $\text{TiCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$
- . $\text{TiCl}_2(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$

des dichlorures dialcanoates d'étain

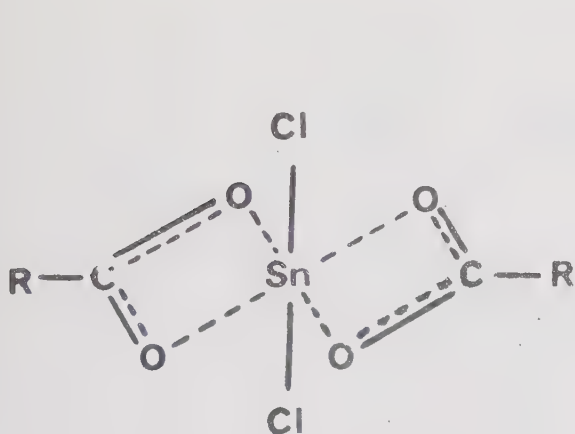
- . $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- . $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$
- . $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$
- . $\text{SnCl}_2\left[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}\right]_2$
- . $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$

A/ Propriétés des dichlorures dialcanoates d'étain.

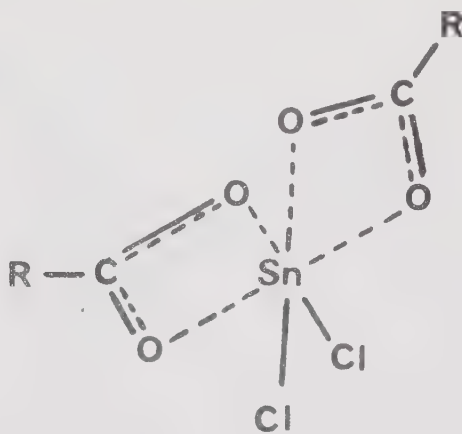
Par action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain, nous n'avons pu isoler qu'une seule catégorie de dérivés de substitution, les dichlorures dialcanoates d'étain $\text{SnCl}_4 + 2 \text{RCOOH} \longrightarrow \text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2 + 2 \text{HCl}$. Ce sont des solides blancs très hygroscopiques qui fondent sans décomposition (sauf pour $\text{SnCl}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$) et dont les propriétés sont comparables lorsque l'on passe d'un composé à l'autre.

Les résultats des mesures cryométriques nous indiquent que les dichlorures dialcanoates d'étain se trouvent principalement sous forme monomère en solution benzénique. La dissolution du solide ne semble pas s'accompagner d'une modification fondamentale de la structure des motifs $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$. L'évaporation ultérieure du solvant permet de réobtenir le composé de départ.

Au cours des diverses préparations, un grand excès d'acide organique par rapport au tétrachlorure d'étain n'a jamais permis d'obtenir des dérivés trisubstitués du type $\text{SnCl}(\text{RCOO})_3$. Ceci nous a amené à envisager pour les composés $\text{SnCl}_2(\text{RCOO})_2$ une coordination de six pour l'étain; une coordination de quatre permettrait une nouvelle addition de molécules d'acide RCOOH et éventuellement d'autres substitutions. Nous proposons pour les dichlorures dialcanoates les configurations suivantes :



Configuration (trans)



Configuration (cis)

L'étude spectrale infrarouge nous a permis de conclure à la présence d'un seul type de groupement RCOO .

Par action du chlorure de nitrosyle, aucun composé d'addition n'a été mis en évidence dans le domaine de température exploré (-50°C à -6°C). La coordination de six que nous avons proposée précédemment pour l'étain se trouve ainsi confirmée.

Les nitriles et l'oxytrichlorure de phosphore employés en excès sont **sans** action sur les dichlorures dialcanoates d'étain à température ordinaire.

Nous concluons à une bonne stabilité chimique de ces composés.

B/ Propriétés des dichlorures dialcanoates de titane.

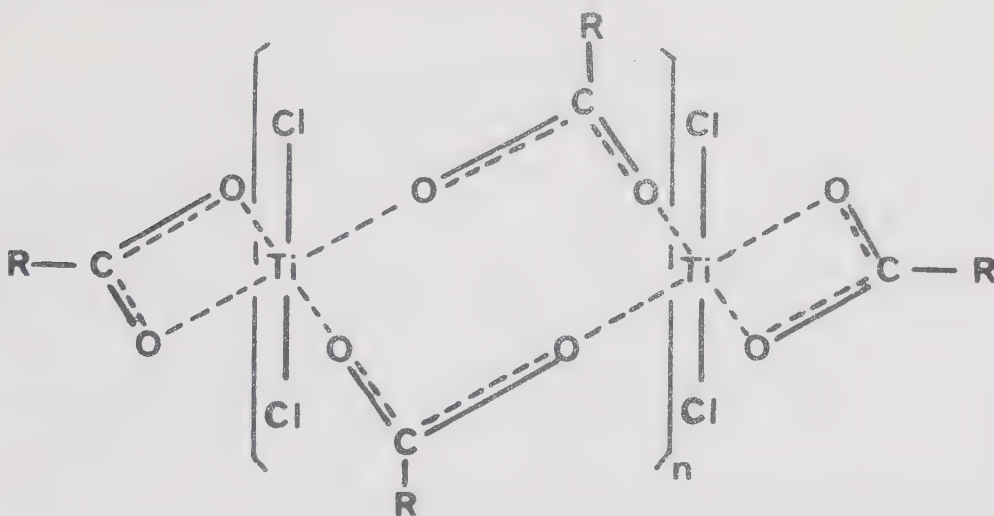
Dans l'action des acides organiques sur le tétrachlorure de titane, la substitution des groupements RCOO aux atomes de chlore s'arrête après formation des dichlorures dialcanoates de titane :



Ce sont des solides de couleur jaune pâle, insolubles dans les solvants organiques usuels. Ils se décomposent sans fondre au cours de leur chauffage.

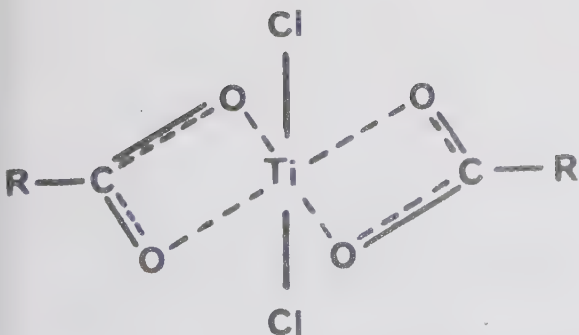
A température ordinaire, un excès d'acide ne conduit pas à la formation de termes tri et tétra substitués. Comme précédemment dans le cas des dichlorures dialcanoates d'étain, ces résultats expérimentaux nous ont amené à envisager une coordination de six pour le titane dans $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.

De l'étude infrarouge, nous avons conclu à la présence de deux structures différentes pour les groupements RCOO (groupements COO bidentés et groupements COO formant des ponts entre les atomes de titane). Différentes configurations ont alors été proposées.



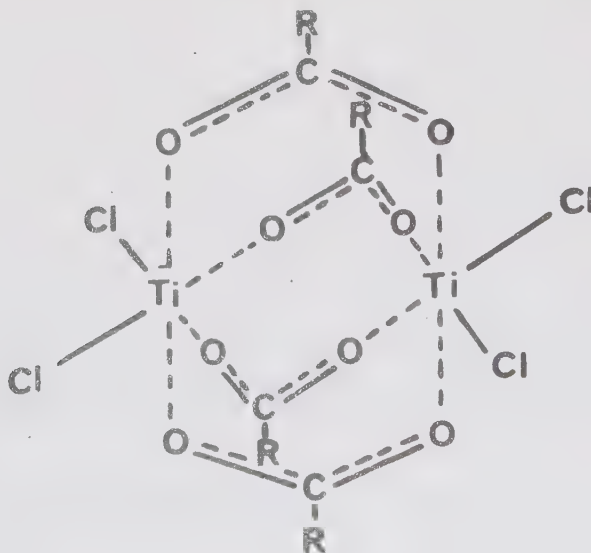
Configuration (I) - Forme dimère pour $n = 1$

Forme polymère pour $n > 1$ mais n restant peu élevé



Configuration (II)

forme monomère



Configuration (III)

forme dimère

Deux possibilités apparaissent :

première possibilité : configuration (I)

seconde possibilité : présence simultanée dans le solide de motifs correspondant aux deux configurations (II) et (III).

Remarque : Pour les configurations (I) et (II) il est possible d'envisager les deux formes cis et trans.

L'insolubilité de ces substances dans le benzène n'a pas permis de réaliser des mesures cryométriques qui nous auraient donné des indications sur la nature des particules en solution.

La réactivité des dichlorures dialcanoates de titane envers les coordonnés a été envisagée dans la seconde partie de notre travail.

1/ Action du chlorure de nitrosyle.

Les mesures de pressions des systèmes $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2\text{-NOCl}$ n'ont pas mis en évidence la formation de composés d'addition dans le domaine de température allant de -45°C à -6°C . La coordinence de six proposée précédemment pour le titane est confirmée. Les mesures précédentes indiquent aussi des phénomènes d'adsorption due à la porosité des composés étudiés.

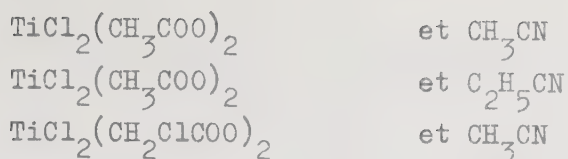
D'autre part, aucune réaction d'élimination caractérisant une instabilité chimique des groupements RCOO n'a été observée.

2/ Action des nitriles (acétonitrile et propionitrile).

Les nitriles en excès réagissent sur les dichlorures dialcanoates de titane avec formation d'acide (RCOOH) dans le milieu réactionnel.

La quantité d'eau présente à l'état de traces dans les nitriles se révèle très insuffisante pour provoquer l'hydrolyse des composés de départ. Le même phénomène est d'ailleurs observé pour des quantités beaucoup plus faibles de nitrile (apparition d'acide acétique au cours de l'action en milieu dilué par du tétrachlorure de carbone de trois moles de CH_3CN par mole de $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$). De plus, les composés de départ correspondent effectivement aux formules $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ et ne renferment pas de groupement RCOOH . Dans leur préparation nous avons vérifié qu'il se forme bien deux moles de chlorure d'hydrogène par mole de tétrachlorure de titane. De ce fait, la formation d'acide reste inexpliquée.

Des substances solides ont pu être isolées dans les expériences suivantes :



L'analyse chimique de ces substances, de même que leur étude spectrale infrarouge, prouvent qu'elles renferment à la fois des groupements CH_3COO et CH_3CN .

Toutefois on ne retrouve dans les spectres infrarouges de ces composés que deux bandes d'absorption à 1550 et 1410 cm^{-1} qui ont été attribuées aux vibrations $\nu(\text{COO})$ de groupements RCOO bidentés. La bande d'absorption à 1650 cm^{-1} présente dans les dichlorures dialcanoates de départ ayant disparu, nous concluons qu'il y a élimination des groupements RCOO formant des ponts entre les atomes de titane au cours de ces réactions.

3/ Action de l'oxytrichlorure de phosphore.

Les dichlorures dialcanoates de titane réagissent tous de la même façon avec l'oxytrichlorure de phosphore en excès. Dans chaque réaction, il se forme du chlorure d'acide et un composé solide, TiO_2 , 2 POCl_3 .



L'action de POCl_3 provoque la transformation de tous les groupements alcanoates en chlorure d'acide, alors que dans l'action des nitriles, un seul type de groupement RCOO entre en réaction.

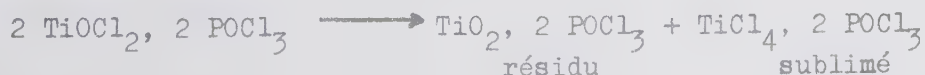
Il est possible de proposer un mécanisme réactionnel simple, conforme aux résultats expérimentaux en considérant l'ionisation de l'oxytrichlorure de phosphore suivant le schéma :



Globalement, il y aurait remplacement des groupements RCO^+ par des groupements POCl_2^+ avec formation des motifs PO_2Cl_2 ce qui conduirait, pour le composé TiO_2 , 2 POCl_3 à l'écriture $\text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$.

Toutefois, son étude spectrale infrarouge nous a permis de mettre en évidence à la fois des groupements POCl_3 et PO_2Cl_2 . Nous retiendrons donc pour l'écriture du composé TiO_2 , 2 POCl_3 la formule $\text{TiOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)\text{POCl}_3$ et non $\text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$.

Le composé TiO_2 , 2 POCl_3 peut être aussi préparé par décomposition thermique à 110°C du composé TiOCl_2 , 2 POCl_3 .



C/ Propriétés des trichlorures monoalcanoates de titane.

En milieu non dilué et avec des proportions d'une mole de tétrachlorure de titane par mole d'acide organique, il est possible d'obtenir la substitution d'un seul groupement alcanoate à un atome de chlore. On prépare ainsi les trichlorures monoalcanoates de titane.



Ce sont des solides jaunes qui, par chauffage, se décomposent sans fondre. Le trichlorure monoacétate de titane subit une modification de structure lorsqu'on le porte à la température de 100°C.

Les résultats des mesures cryométriques réalisées sur des solutions benzéniques nous ont permis de caractériser la présence prédominante de particules dimères pour les concentrations les plus élevées.

L'étude infrarouge d'autre part a mis en évidence pour les trichlorures monoalcanoates de titane à l'état solide, ou en solutions benzéniques, des groupements ayant des structures différentes (COO bidentés et COO formant des ponts entre les atomes de titane). Cette interprétation est d'ailleurs comparable à celle qui a été faite pour les dichlorures dialcanoates de titane.

Dans les trichlorures monoalcanoates de titane, la coordinence formelle du titane est de cinq ou de six si l'on envisage deux ponts chlore entre deux atomes de titane. Cette propriété laisse prévoir leur réactivité. L'action des acides conduit rapidement à la formation des dichlorures dialcanoates.



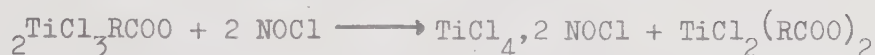
Dans la seconde partie de notre travail, nous avons entrepris l'étude de l'action des coordinats (chlorure de nitrosyle, nitriles et oxytrichlorure de phosphore).

Nous avons mis en évidence que la première étape de la réaction conduit à la formation des composés $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ et $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (avec $\text{L} = \text{NOCl}$, CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ et POCl_3). En présence des coordinats, nous devons admettre que les trichlorures monoalcanoates de titane donnent naissance dans un premier temps aux motifs TiCl_4 et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$. Il n'est toutefois pas certain que ces deux types de particules préexistent dans le solide. En effet, par chauffage des trichlorures monoalcanoates de titane, il ne se forme que des quantités extrêmement faibles de TiCl_4 . Par ailleurs, au cours du chauffage d'un composé relativement voisin, l'oxydichlorure de titane, il se forme TiCl_4 et TiO_2 sans que ces particules préexistent dans le solide.

La seconde phase de la réaction se résume à l'action du coordinat en excès sur les dichlorures dialcanoates formés.

1/ Action du chlorure de nitrosyle en excès.

L'étude des tensions de vapeur des systèmes $\text{TiCl}_3\text{RCOO} - \text{NOCl}$ met bien en évidence la réaction d'une mole de chlorure de nitrosyle par mole de trichlorure monoalcanoate de titane. Les diagrammes de poudre réalisés à température ordinaire avec une chambre de Debye Scherrer ou à basse température à l'aide d'un diffractomètre, sont comparables et indiquent sans ambiguïté la présence d'un mélange des deux composés TiCl_4 , 2 NOCl et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$.



En dehors des phénomènes d'adsorption physique dûs à la porosité des dichlorures dialcanoates de titane, aucune autre réaction n'a été observée dans le domaine de température exploré (-50°C à -6°C). Ceci confirme bien ce qui a été observé précédemment, à savoir la non réactivité du chlorure de nitrosyle sur les dichlorures dialcanoates de titane.

2/ Action des nitriles $\text{R}'\text{CN}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5)

a/ Proportions d'une mole de nitrile par mole de trichlorure monoalcanoate.

Dans l'étude du trichlorure monoacétate et du trichlorure monopropionate de titane, la substance solide obtenue est un mélange équimoléculaire des composés TiCl_4 , 2 $\text{R}'\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{R}'\text{COO})_2$. Dans le cas des autres trichlorures monoalcanoates de titane, on recueille sous forme solide le composé TiCl_4 , 2 $\text{R}'\text{CN}$ mais les dichlorures dialcanoates de titane correspondants ne cristallisent pas au cours de l'expérience. Le schéma réactionnel est comparable à celui proposé précédemment dans l'action du chlorure de nitrosyle en excès :



b/ Excès de nitriles par rapport au trichlorure monoalcanoate de titane.

La réaction observée correspond à la formation dans un premier temps des composés TiCl_4 , 2 $\text{R}'\text{CN}$ et $\text{TiCl}_2(\text{R}'\text{COO})_2$ puis à l'action ultérieure de l'excès de nitrile sur le dichlorure dialcanoate de titane.

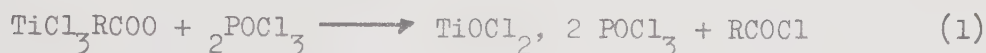
L'action d'un excès d'acétonitrile sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$ se traduit par l'obtention d'une substance solide qui est un mélange de TiCl_4 , 2 CH_3CN et du composé solide isolé lors de l'action de CH_3CN sur $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Le propionitrile réagit de la même manière que CH_3CN sur $\text{TiCl}_3\text{CH}_3\text{COO}$.

3/ Action de l'oxytrichlorure de phosphore

L'action de l'oxytrichlorure de phosphore en grand excès ou en milieu dilué avec des proportions de deux moles de POCl_3 par mole de TiCl_3RCOO provoque la formation de chlorure d'acide et du composé solide $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$. Ce dernier peut être aussi obtenu par action directe de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxydichlorure de titane.

Le schéma réactionnel est donc :



L'étude spectrale infrarouge a permis de montrer que dans le cas où l'on opère en milieu dilué avec des proportions de deux moles de POCl_3 par mole de TiCl_3RCOO , la première étape de la réaction est la formation des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ (ces composés restant en solution). On note ensuite l'apparition de chlorure d'acide dans le milieu réactionnel, puis la cristallisation du solide $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$.

L'équation (1) ne représente donc qu'un bilan global des deux étapes successives :



Lorsque l'on utilise des quantités équimoléculaires de réactifs, la première étape correspond toujours bien à la formation des composés $\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$ et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$. La réaction se poursuit alors que le milieu réactionnel ne renferme pas de POCl_3 libre et l'on observe la formation de chlorure d'acide. On obtient finalement un composé solide qui cristallise très difficilement et qui ne renferme plus de groupement RCOO . Son spectre infrarouge est très voisin de celui du composé $\text{TiOCl}_2, 2 \text{POCl}_3$ mais son diagramme de poudre est différent.

Comme dans le cas des dichlorures dialcanoates de titane, l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les trichlorures monoalcanoates de titane se caractérise par la transformation complète des groupements alcanoates en chlorure d'acide.

La réactivité de la forme B du trichlorure monoacétate de titane est analogue à celle de la forme A et se révèle conforme à ce qui précède en ce qui concerne l'action des nitriles et de l'oxytrichlorure de phosphore. L'action du chlorure de nitrosyle conduit aussi à la formation des composés

TiCl_4 , 2NOCl et $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mais beaucoup plus lentement que dans le cas de la forme A.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. SLAWISCH, Chem. Ztg. (1968), 92, N° 9, 311.
- (2) F. FICHTER et F. REICHART, Helv. chim. Acta. (1924), 7, 1082.
- (3) M. GIUA et E. MONATH, Z. anorg. allg. Chem. (1925), 143, 383.
- (4) STANDARD OIL DEVELOPMENT, Brevet britannique (1946), 578 888
Chem. Abstr. 41, 3478 a.
- (5) D.W. YOUNG et H.B. KELLOG, Brevet américain (1948), 2 446 897
Chem. Abstr. 42, 7574 b.
- (6) P. WADINGTON, Brevet américain (1954), 2 670 363
Chem. Abstr. 48, 11743 c.
- (7) TITAN Co. INC. Brevet britannique (1955), 725 572
Chem. Abstr. 49, 11297 a.
- (8) R. MOSTARDINI et A. ALBERTI, Brevet italien (1958), 578 728
Chem. Abstr. 53, 20913 d.
- (9) D. DUANE et J. MO'SHAUGHNESSY, Brevet américain (1959), 898 357
Chem. Abstr. 53, 20721 d.
- (10) MONTECATINI Societa Generale, Brevet italien (1959), 597 550
Chem. Abstr. 55, 17098 a.
- (11) W.F. SULLIVAN et J.M. PANIK, Brevet américain (1954), 2 658 000 et 2 668 780
Chem. Abstr. 48, 5404 e.
- (12) J.R. BOYER et R.M. LUCKRING, Brevet américain (1954), 2 670 297
Chem. Abstr. 48, 6053 f.
- (13) J.P. WADINGTON, Brevet américain (1954), 2 691 594
Chem. Abstr. 49, 5728 f.
- (14) J.G. MONTERO, Brevet espagnol (1963), 23 703
Chem. Abstr. 63, 15033 b.
- (15) F. HERMAN et R. WEIL, Brevet allemand (1958), 1 030 493
Chem. Abstr. 55, 980 d.
- (16) G.R. BOND, Brevet américain (1959), 2 910 489
Chem. Abstr. 54, 3796.
- (17) G. JACINI, Oléi minerali. (1953), 30, 193.
- (18) K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, J. Prakt. Chem. (1957), 5, 101.
- (19) K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, Chem. and Ind. (1957), 114.
- (20) R.N. KAPOOR, K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, J. indian. chem. Soc. (1958), 35, 157.
- (21) K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, Z. anorg. allg. Chem. (1957), 290, 87.
- (22) K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, Z. anorg. allg. Chem. (1957), 290, 97.
- (23) L.W. RYAN et W.W. PLECHNER, Ind. Engng. Chem. (1934), 26, 909.
- (24) K.C. PANDE et R.C. MEHROTRA, Z. anorg. allg. Chem. (1957), 290, 95.
- (25) R.C. MEHROTRA, J. indian. chem. Soc. (1961), 38, N° 8, 509.
- (26) R.C. MEHROTRA et R.A. MISRA, J. indian. chem. Soc. (1965), 3 (11) 500.

- (27) I. LISENKO et O. OSIPOV, J. gen. Chem. (U.S.S.R) (1958), 28, 1724.
- (28) F. NERDEL et W. BURGHARDT, Naturwissenschaften (1960), 47, N° 8, 178.
- (29) K.H. GAYER, S.F. PAVKOVIC et G.J. TENNENHOUSE, Z. anorg. allg. Chem. (1967), 354, N° 1, 2, 74.
- (30) D. SCHWARTZ, C. JOHNSON, J. LUDWIG et M. MORRIS
J. inorg. nucl. Chem. (1964), 26, N° 11, 2025,
- (31) J. KUMAMOTO, J. Polymer. Sci. (1965), 3 (9) 3355.
- (32) P. PFEIFFER, Liebigs Ann. (1910), 376, 285.
- (33) D. STRANATHAN et J. STRONG. J. phys. Chem. (1927), 31, 1420.
- (34) A.W. DAVIDSON, J. phys. Chem. (1930), 34, 1215.
- (35) M. USANOVICH et E. KALABANOVSKAYA, Zh. obshch. Khim (1947), 17, 1235.
- (36) M. USANOVICH et E. KALABANOVSKAYA, Izvest. Sektora Platiny i, Drug. Blagorod Met.
Inst. Obshch. i Neorg. Khim. Acad. Nauk. S.S.S.R. (1948), N° 21, 228.
- (37) A.F. YAKOVLEVA et T. SUMAROKOVA, Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.S.R.
N° 118, Ser. Khim. (1953) N° 6, 39.
- (38) M. USANOVICH, T. SUMAROKOVA et V. GLUSHCHENKO, J. gen. Chem. U.S.S.R.
(1951), 21, 1075 et (1951) 21, 1079.
- (39) T. SUMAROKOVA et L.I. MAKSAI, Izvest. Sektora Platiny i, Drug. Blagorod Met.
(1952), 27, 137.
- (40) T. SUMAROKOVA et I.G. LITVYAK, Izvest. Sektora Platiny i, Drug. Blagorod Met.
(1952), 27, 127.
- (41) T. SUMAROKOVA et I.G. LITVYAK, Zh. obshch. Khim. (1957), 27, 837.
- (42) D.P.N. SATCHELL, J. chem. Soc. (1958), 3910.
- (43) O.A. OSIPOV, G.S. SAMOFALOVA et E.I. GLUSHKO, Zh. obshch. Khim. (1957), 27, 1428.
- (44) T.N. SUMAROKOVA et A.K. NURMAKOVA, Zh. obshch. Khim. (1960), 30, 29.
- (45) T.N. SUMAROKOVA et I.G. LITVYAK et I.F. VALEZHANINA, Zh. fiz. Khim.
(1960), 34, 2723.
- (46) T.N. SUMAROKOVA, T.V. MEDVEDEVA et I.G. LITVYAK, Zh. obshch. Khim.
(1960), 30, 1689.
- (47) T.N. SUMAROKOVA, I.G. LITVYAK et T.F. VALEZHANINA, Zh. fiz. Khim.
(1960), 34, 3727.
- (48) I.G. LITVYAK et T.N. SUMAROKOVA, Zh. obshch. Khim. (1964), 34, N° 11, 3677.
- (49) R.C. MEHROTRA et V.D. GUPTA, J. indian. chem. Soc. (1966), 43 (3) 155.
- (50) K.L. JAURA et P.S. BAJWA, J. Sci. Industr. Res. Vol. 20 B. (1961) 391.
- (51) H. SCHMIDT, C. BLOHN et G. JANDER, Angew. Chem. (1947), Vol. A, 59, 233.
- (52) M. MOORE et F.C. LANNING, Quart. J. Florida. Acad. Sci. (1966), 29, N° 2, 73.
- (53) W.P. NEUMANN, The Organic Chemistry of Tin. J. WILEY et SONS - LONDON -
NEW YORK - SYDNEY - TORONTO. Chap. 7, p. 61.
- (54) C.W. WHITTAKER, F.O. LUNDSTROM et A.R. MERZ, Ind. Engng. Chem. (1931), 23, 1410.
- (55) G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale,
4e édition, Masson et Cie, Paris (1951), p. 941.

- (56) G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale, 4e édition, Masson et Cie, Paris (1951), p. 845.
- (57) C. DEVIN, Thèse Besançon (1960), p. 12.
- (58) M. MOULIN. J. Chim. phys. (1910), 8, 301.
- (59) J.L. JANIER-DUBRY, J. AMAUDRUT et C. DEVIN, Bull. Soc. chim. (1972), 7, 2634.
- (60) Y. MAEDA, C. DILLARD et R. OKAWARA, Inorg. nucl. Chem. Letters (1966), 2, 197.
- (61) Y. MAEDA et R. OKAWARA, J. organometal. Chem. (1967), 10, 247.
- (62) M. VADA, M. SHINDO et R. OKAWARA, J. organometal. Chem. (1963), 1 (1) 95.
- (63) V. PERUZZO, G. PLAZZOGNA et G. TAGLIAVINI, J. organometal. Chem. Switz. (1969), 18, N° 1, 89.
- (64) M.F. LAPPERT, J. chem. Soc. (1961), 817.
- (65) M.F. LAPPERT. J. chem. Soc. (1962), 542.
- (66) M. ZACKRISSON et I. LINDQVIST, J. Inorg. nucl. Chem. (1961), 17, 69.
- (67) C. BRANDEN et I. LINDQVIST, Acta chem. scand. (1960), 14, 726.
- (68) L. BRUN, Acta crystallogr. (1966), 20, 739.
- (69) J. CUBAYNES, J. DARAN et Y. JEANNIN. Communication à la réunion annuelle de la Société Chimique de France (1974)
Actualité chimique, mai 1974, p. 64.
- (70) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
2e édition J. WILEY et SONS, INC., NEW YORK - LONDON (1963), p. 198
- (71) H. JONES et E. Mac LAREN, J. chem. Phys. (1954), 1796.
- (72) K. WILMSHURST, J. chem. Phys. (1955), 2463.
- (73) K. NAKAMURA, J. chem. Soc. Japan (1958), 79, 1411.
- (74) V. AMIRTHALINGAM et PADMA NABHAN, Acta crystallogr. (1958), 11, 896.
- (75) J. VAN NEIKERK et F. SHOENING, Acta crystallogr. (1953), 6, 609.
- (76) K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO et E. MARTELL, J. amer. chem. Soc. (1961), 83, 4528.
- (77) D. EDWARDS et R. HAYWARD, Canad. J. Chem. (1968), 46, N° 22, 3443.
- (78) N. CURTIS, J. chem. Soc. (1968) A (2), 1579.
- (79) K. ITOH et H. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. (1956), 34, 170.
- (80) J. VAN NEIKERK et F. SHOENING, Acta crystallogr. (1953), 6, 227.
- (81) H. KOYAMA et Y. SAITO, Bull. chem. Soc. Jap. (1954), 127, 113.
- (82) J. VAN NEIKERK, F. SHOENING et J. TALBOT, Acta crystallogr. (1953), 6 720.
- (83) L. CAVALRA, G. GASPARRI, G. ANDREETI et P. DOMIANO, Acta crystallogr. (1967), 22, 90.
- (84) C. BARRACLOUGH, J. LEWIS et R. NYHOLM, J. chem. Soc. (1959), 3552.
- (85) J. SELBIN, J. chem. Educ. (1964), 41, 86.
- (86) M. COX, J. LEWIS et R. NYHOLM, J. chem. Soc. (1965), 2840.
- (87) I. BEATTIE et V. FAWCETT, J. chem. Soc. (1967), (A) 10, 1583.
- (88) W. FOWLES, D. LEWIS et R. WALTON, J. chem. Soc. (1968), (A) 7, 1468.
- (89) G. LUNDGREEN, Ark. Kemi (1957), 10, 397.

- (90) H. KRIEGSMANN et K. LICHT. Z. Elektrochem. (1958), 62, 1163.
- (91) H. KRIEGSMANN et K. LICHT. Z. Elektrochem. (1964), 68, 617.
- (92) G. BARRACLOUGH, D. BRADLEY, J. LEWIS et I. THOMAS, J. chem. Soc. (1961), 2601.
- (93) J. MENDELSON, A. MARCHAND et M. VALADE, Bull. Soc. chim. (1965), 2696.
- (94) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds
2e édition J. WILEY et SONS, INC., NEW YORK - LONDON (1963), p. 106
et p. 107.
- (95) V. GUTMANN, Halogen Chemistry, Academic Press. LONDON and NEW YORK
(1967) vol. 3; p. 107.
- (96) K. DEHNICKE, Chem. Ber. (1965) 98-290.
- (97) C. BROWN et M. KUBOTA, J. amer. chem. Soc. (1961) 83-4175.
- (98) D. LOHMANN, J. Organometal. Chem. (1965) 4-382.
- (99) A. COHEN et C. DILLARD, J. organometal. Chem. Switz. (1970) 25 N° 2, 421.
- (100) A. CROSS. Introduction à la pratique de la spectroscopie infrarouge
Azoulay Editeur. Paris (1967).
- (101) L. BELLAMY. The infrared spectra of complex molecules Methuen-London-
2e édition (1964).
- (102) E. BRINER et Z. PYLKOFF, J. Chim. phys. (1912) 10-640.
- (103) A. BURG et D. Mac KENZIE, J. amer. chem. Soc (1952) 74, 3143.
- (104) J. PARTINGTON et A. WHYNES, J. Phys. Colloid. Chem. (1949) 53-500.
- (105) M. TRAUTZ et W. GERWIG. Z. anorg. allg. Chem. (1924) 134-409.
- (106) C. DUBOIS. R. CABALA et C. DEVIN, C.R. Acad. Sci. (1974) 278-781.
- (107) C. DEVIN, Thèse Besançon (1960) p. 19.
- (108) J. Mac CORDICK, Thèse Strasbourg (1971) p. 40 a.
- (109) C. DUBOIS et J. AMAUDRUT, Bull. Soc. chim. (sous presse).
- (110) D. SHARP et J. THORLEY, J. chem. Soc. (1963), 3557.
- (111) H. EMELEUS et G. RAO, J. chem. Soc. (1958), 4245.
- (112) G. RAO, Z. anorg. allg. Chem. (1960) 304-351.
- (113) H. COERVER et C. CURRAN. J. amer. chem. Soc. (1958) 80-3522.
- (114) K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. (1961) 309 266.
- (115) B. VIARD et J. AMAUDRUT, C.R. Acad. Sci. (1972) série C, 274-2175.
- (116) J. WEIDLEIN et K. DEHNICKE, Chimia (Suisse) (1973), 27 N° 7, 375.
- (117) B. VIARD, J. AMAUDRUT et C. DEVIN, Bull. Soc. chim. (sous presse).
- (118) I. LAULICHT, S. PINCHAS, D. SADEH et D. SAMUEL,
J. chem. Phys. (1964) 41 N° 3, 789.
- (119) M. BECKE-GOEHRING et A. SLAWISCH,
Z. anorg. allg. Chemie (1966) 346, 295.
- (120) J.C. SHELDON et S.Y. TYREE, J. amer. chem. Soc. (1958), 4775.
- (121) P.O. KINELL, I. LINDQVIST et M. ZACKRISSON, Acta chem. scand.
(1959), 13, 1159.
- (122) C.C. SMITSKAMP, K. OLIE et M. GERDING, Z. anorg. allg. Chem. (1968) 359, 318.

- (123) C. BRÄNDEN, Acta chem. scand. (1962) 16, 1806.
- (124) C. BRÄNDEN, Acta chem. scand. (1963) 17, 759.
- (125) D. MORAS, A. MITSCHLER et R. WEISS, Acta crystallogr.
(1969) B, 25. 1720.
- (126) K. DEHNICKE et A. SHIHADA, Z. für Naturforschung (1973) 28,B, 148.
- (127) S. KAUFFMANN et K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. (1966) 347, 318.
- (128) H. MULLER et K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. (1967) 350, 231.
- (129) K. DEHNICKE et R. SCHMITT, Z. anorg. allg. Chem. (1968) 358, 1.
- (130) J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. (1968) 358, 13.
- (131) K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. (1961) 308, 72.
- (132) R.J.H. CLARK, The chemistry of titanium and vanadium
1ère édition. Elsevier publishing Compagny Amsterdam
(1968), p. 197.

